

**Национальная Академия Наук Азербайджана
Институт Катализа и Неорганической Химии
им. М.Нагиева**

На правах рукописи

РЕНА ЭЛЬДАР кызы МУСТАФАЕВА

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОАДГЕЗИОННЫХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО
КАУЧУКА МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
ОЛИГОМЕРАМИ И ПОЛИМЕРАМИ**

Специальность: 2304.01 - Химия макромолекул

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора
философии по химическим наукам

БАКУ-2014

Диссертационная работа выполнена в Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии.

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор
Я.М.Билалов

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Н.А.Зейналов

Кандидат химических наук
К. К. Кулиев

Ведущая организация: Бакинский Государственный Университет
(Кафедра «**Химия высокомолекулярных соединений**»)

Защита диссертации состоится 12 декабря 2014-го года, в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета D 01.021 при Институте Катализа и Неорганической Химии им. М.Нагиева НАН Азербайджана

Адрес: г.Баку, AZ1143, пр.Г.Джвида, 113 e-mail: itpcht@itpcht.az

Диссертационной работой можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке НАН Азербайджана Института Катализа и Неорганической Химии им. М.Нагиева.

Автореферат разослан 11 ноября 2014 года.

Ученый секретер
Диссертационного Совета D 01.021
к.х.н., ст.н.с.



С.А.Алиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие современных отраслей промышленности связано с созданием полимерных материалов с заданными свойствами. Выпускаемые в настоящее время в промышленности крупнотоннажные полимеры и композиционные материалы на их основе в ряде случаев не соответствуют экстремальным требованиям условий эксплуатации. В последние десятилетия значительно возрос, и продолжает неуклонно расти практический интерес к производству и применению различных типов адгезионных композиций.

В современной технологии переработки полимеров ведущее место занимают различные методы модификации т.к. модификация в заранее заданном направлении различных полимерных материалов выпускаемых в промышленном масштабе экономически более выгодна, чем синтез новых полимеров.

В современных технологиях переработки полимеров процессы модификации, позволяющие в заранее заданных направлениях изменять свойства полимеров и тем самым улучшать их физико-механические и эксплуатационные характеристики, занимают ведущее место. Простота, доступность и относительная дешевизна открывают широкие перспективы создания на их основе ценных композиционных материалов. Введение реакционноспособных олигомеров или полимеров приводит к улучшению адгезии между полимерными фазами, препятствуют процессу их разделения, и способствует совмещению полимеров в межфазной зоне. Необходимость создания композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе промышленных крупнотоннажных полимеров, в том числе эластомеров, а также необходимость экономии полимерных материалов и рационального использования природного органического сырья-нефти, привели к поискам практически эффективных путей модификации полимеров в условиях традиционной переработки.

Выбор бутадиен-стирольного каучука (БСК) очевиден, так как известно, что БСК относится к каучукам общего назначения, отличается повышенной износостойкостью. На долю БСК приходится более 50% от общего объема промышленного производства и потребления всех синтетических каучуков.

Цель диссертационной работы:

-разработка высокоадгезионных композиций на основе БСК модификацией его функциональными полимерами и олигомерами в це-

лях улучшения совместимости каучуков, т.к. в настоящее время в производстве шин, РТИ, протекторных, каркасных вентильных резин применяют смеси каучуков;

-разработка полимерных композиционных материалов на основе модифицированных и совмещенных смесей промышленных эластомеров бутадиен-стирольного, изопренового с улучшенными реологическими, деформационно-прочностными, релаксационными, адгезионными свойствами, химической и термической стабильностью.

Таким образом, настоящая работа ставит своей целью разработку и обоснование принципов рецептуростроения конкурентоспособных адгезионных композиций на основе бутадиен-стирольных эластомеров с комплексом адгезионных, прочностных, и эксплуатационных свойств, удовлетворяющих требованиям современной техники, а также расширение областей их применения.

Научная новизна работы. Разработаны научно-обоснованные подходы к созданию адгезионных композиций на основе бутадиен-стирольных эластомеров, заключающиеся в следующем:

- с применением каталитической системы катионного характера $\text{TiCl}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{TiCl}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ -метакриловая кислота получены олигомеры эпихлоргидрина (ЭХГ) и олигоэфирметакрилат эпихлоргидрина (ОМАЭХГ) с различными показателями содержания хлора, вязкости, молекулярной массы;

-проведена химическая и механохимическая модификация БСК в реальных условиях переработки эластомеров. Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, ДТА однозначно доказан факт химического взаимодействия каучука с олигоЭХГ. Установлено, что при химической модификации происходит более интенсивное взаимодействие БСК с олигоЭХГ, чем при механохимической;

-методом планирования многофактного эксперимента установлен оптимальный режим процессов олигомеризации ЭХГ и модификации БСК олигоэпихлоргидрином;

-получены резиновые смеси на основе БСК, химически и механо-химически модифицированного олигоЭХГ, и исследован комплекс свойств их вулканизатов. Показано улучшение показателей химической, термической стойкости, прочности, сопротивления раздиру, адгезионной прочности к металлу, почти в два раза увеличивается скорость вулканизации по сравнению с немодифицированным БСК;

-на основе бутадиен-стирольного каучука модифицированного ПВХ, получены резины с улучшенными адгезионными свойствами,

удовлетворяющие требованиям, предъявляемые резинам перерабатываемые литьем под давлением.

Разработана рецептура каркасных резиновых смесей на основе БСК и изопренового каучука, содержащая в качестве модификатора хлорированный атактический полипропилен или содержащая в качестве основного ингредиента БСК, модифицированный олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина (ОМАЭХГ). Прочность связи этих резин с шинным кордом при 100⁰С повышается в 2 раза, усталостная выносливость при многократном растяжении - в 1,5 раза, что позволяет использовать модифицирующие добавки взамен применяемого сегодня дефицитного и дорогостоящего модификатора РУ-1, который повышает прочность связи каркасных резиновых смесей с шинным кордом, однако не обеспечивает достаточной стабильности крепления при повышенной температуре и влажности.

Практическая ценность работы. Разработаны эластомер-олигомерные композиции БСК-ОЭХГ, БСК-ОМАЭХГ и на их основе резиновые смеси, характеризующиеся более высокой скоростью вулканизации и улучшенными показателями механической и адгезионной прочности, термической стабильности и химической стойкости вулканизатов, по сравнению с вулканизатами на основе немодифицированного БСК. Разработанные резиновые смеси могут быть использованы в шинной промышленности, в производстве РТИ и других резиновых изделий в замен БСК.

Результаты работы по разработке литьевых резин, по синтезу и исследованию свойств реакционно-способных олигомеров, вулканизации резиновых смесей на основе БСК, модифицированного олигомерами, полимерами (ОМАЭХГ, ОЭХГ, ПВХ, ХАПП) могут быть использованы в процессе переработки каучуков, что даст возможность улучшить их перерабатываемость, достигнуть однородности композиций и улучшить эксплуатационные свойства резин на их основе. По предварительным подсчетам использование в вулканизуемой резиновой смеси БСК, модифицированного ОМАЭХГ или же хлорированным атактическим полипропиленом (ХАПП), взамен резорцин-уротропинового комплекса (РУ-1) приведет к удешевлению резин на основе БСК в несколько раз. В работе решена важная научно-техническая проблема повышения качества адгезионных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука. Результаты проведенного исследования позволили разработать рекомендации по улучшению

свойств адгезионных композиций, конкурентоспособных по отношению к существующим аналогам.

Апробация работы и публикация. По результатам проведенных исследований опубликовано, 10 научных статей, 9 тезисов докладов. Результаты исследований опубликованы в зарубежных изданиях, также получен патент Азербайджанской Республики. Отдельные результаты работы докладывались на научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на VIII научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии» (Москва, 2001г.), на Республиканской научной конференции аспирантов и молодых исследователей, посвященной 85-летию общенационального лидера Гейдара Алиева (Баку, 2008г.), на Республиканской научной конференции молодых химиков (Сумгаит 2011г), на научной конференции посвященной 105-летию юбилею Академика М.Ф.Нагиева (Баку 2013), на Республиканской научной конференции аспирантов и молодых исследователей. АГНА, (Баку, 2013), на XXI Международной научно-практической конференции (Москва, 2014)

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 20 трудах, из них 10 статей, 9 тезисы докладов и 1 патент Азербайджанской Республики.

Структура и объём диссертационной работы. Работа состоит из введения, литературного обзора по теме диссертации (глава I), описания объектов и методов исследования (глава II.), обсуждения результатов (глава III), выводов и 252 наименований списка использованной литературы. Работа изложена на 158 страницах компьютерного текста, содержит 37 таблиц и 12 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель, научная новизна и практическая ценность диссертационной работы.

В первой главе представлен литературный обзор посвященный исследованиям особенностей процессов получения, структуры и свойств модифицированных смесей полимеров.

Анализ литературных источников показал, что при совместной переработке полимеров, например эластомеров общего и специального назначения, добавлением в эти смеси полимеров и олигомеров, содержащих функциональные группы, можно улучшить основные экс-

пластические свойства используемых на практике композиционных материалов, на основе смесей полимеров. Отмечено, что модификация свойств композиций на основе смесей полимеров доступными технологическими способами имеет практическое значение.

Во второй главе представлены объекты и методика проведения исследований. Дана характеристика исходных компонентов, используемых в исследованиях, описаны способы модификации БСК, приготовления резиновых смесей, методы исследования структуры и свойств модифицированного БСК, резиновых смесей и вулканизатов

В третьей главе обсуждаются результаты проведенных экспериментов и исследований.

Модификация БСК реакционноспособными олигомерами эпихлоргидрина. Бутадиен-стирольные каучуки (БСК) имеют низкую адгезию, химическую стойкость и плохую совместимость со многими каучуками. С целью ликвидации вышеуказанных недостатков осуществлена модификация БСК функциональными олигомерами и полимерами (ОЭХГ, ОМАЭХГ, ПВХ, ХААП).

Гибкоценные олигомеры с концевыми реакционноспособными группами представляют большой практический интерес, т.к. обладая рядом ценных технологических и физико-механических свойств, являются модификаторами-пластификаторами эластомеров.

В связи с вышеизложенным предполагалось, что взаимодействие реакционно-способных олигомеров, содержащих функциональные группы, с эластомерами неопределенной структуры приведет к межмолекулярным взаимодействиям, пластификации вулканизирующей сетки, придаст вулканизатам БСК специальные свойства, в том числе тепло-, и химстойкость. С этой целью были использованы олигомеры эпихлоргидрина, синтезированные на кафедре «Технологии ВМС» АГНА.

Проведено исследование процессов синтеза олигоэпихлоргидрина методом планирования многофакторного эксперимента. Для сокращения продолжительности процесса олигомеризации ЭХГ (ГОСТ 12844-72, $T_{пл.} -57,2^{\circ}C$, $T_{кип.} -116,4^{\circ}C$), по сравнению с известными способами, был использован катализатор б/в $TiCl_4$ в присутствии сокатализатора бензилхлорида в соотношении 1:1. Олигомеры эпихлоргидрина (ОЭХГ) получены при $65^{\circ}C$ перемешиванием, в лабораторном реакторе, бензилхлорида $-C_6H_5CH_2Cl$, б/в $TiCl_4$ и эпихлоргидрина в течение 6ч. По окончании реакции продукт осаждали дистиллированной водой, сушили при $65^{\circ}C$ до постоянной массы.

Для планирования многофакторного эксперимента выбрано

влияние основных параметров: температуры, продолжительности реакции олигомеризации, количества каталитического комплекса на выход олигомера и содержание в его структуре хлора (таб.1-2) Методом математического планирования эксперимента выведено уравнение регрессии, адекватно описывающее данный процесс.

Таблица 1

Уровни факторов и интервалы варьирования

	Факторы	Уровни факторов			Интерв. варьиров.
		- 1	0	+1	
1.	X ₁ – температура реакции, °C	45	55	65	10
2.	X ₂ – время реакции, час	2	4	6	2
3.	X ₃ – дозировка TiCl ₄ , г	0,4	0,7	1,0	0,3
4.	X ₄ – дозировка C ₆ H ₅ CH ₂ Cl, г	0,4	0,6	0,8	0,2

Таблица 2

Результаты анализов продуктов, полученных в различных условиях

№ опытов	T, °C	Время, час	ЭХГ, г	TiCl ₄	C ₂ H ₅ CH ₂ Cl	[η]	Cl, %	Выход, %
1	65	6	20	0,4	0,8	0,09	30,2	60,2
2	65	6	20	0,4	0,4	0,24	31,36	70,1
3	65	6	20	0,8	0,4	0,54	34,76	76,8
4	45	6	20	0,4	0,4	0,16	30,80	55,0
5	65	4	20	0,4	0,4	0,12	30,90	54,0

Установлено, что наилучший выход олигоэпихлоргидрина достигается при проведении реакции в течение 6 часов, температуре 65⁰C и содержании суммарного количества каталитического компонента 2% (масс) при соотношении TiCl₄: C₂H₅CH₂Cl=1:1 (таб.2)

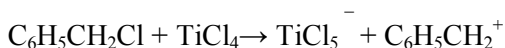
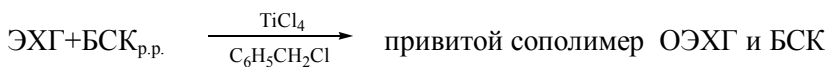
Сопоставление рассчитанных и экспериментальных данных показало, что на выход конечного продукта влияют температура, количество и состав каталитического комплекса TiCl₄:C₂H₅CH₂Cl. Содержание свободного хлора не зависит от условий проведения реакции, изменяется в незначительных интервалах.

Для получения олигоэпихлоргидрина (ОЭХГ) с регулируемой молекулярной массой в качестве сокотализатора использована смесь бензилхлорида и метакриловой кислоты. При этом наряду с олигоэпихлоргидрином (ОЭХГ) образуется олигоэфирметакрилат эпихлоргидрина (ОМАЭХГ). Полученные продукты представляют собой смолообразную массу с различными показателями выхода, характеристической вязкости и содержания хлора.

Химическая модификация БСК олигоэпихлоргидрином. Химическая модификация бутадиен-стирольного каучука (БСК) осу-

ществлена эпихлоргидрином (ЭХГ), совмещением процесса олигомеризации и взаимодействия эластомера с олигомером в растворе. При химической модификации БСК, после ацетоновой экстракции, для удаления минерального масла из состава каучука, использовались: TiCl_4 -катализатор и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ –сокатализатор для олигомеризации ЭХГ.

При химической модификации БСК изучена реакция, протекающая по схеме:



С учетом механизма олигомеризации ЭХГ, анализа ИК- и ЯМР-спектров, известных ранее результатов по модификации БСК различными соединениями установлен факт химического взаимодействия каучука с ЭХГ-ом посредством $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, эфирных групп и двойной связи каучука.

Методом планирования многофакторного эксперимента получена математическая модель процесса химической модификации бутадиен-стирольного каучука олигоэпихлоргидрином. Установлено, что наилучший выход модифицированного каучука достигается при проведении реакции в течение 6 часов, температуре 65°C и содержании в реакционной массе 0.07066 моль олигоэпихлоргидрина.

Сополимеризацией бутадиен-стирольного каучука с эпихлоргидрином получены модифицированные производные этого каучука. Содержание в макромолекуле химически модифицированного БСК (БСКХ) функциональной группы значительно улучшает совместимость БСК с другими синтетическими каучуками.

Механохимическая модификация БСК олигоэпихлоргидрином и исследование свойств модифицированного эластомера.

Механохимическая модификация свойств эластомеров, являющаяся достаточно простым и эффективным способом корректирования их физико-химических и эксплуатационных показателей, позволяет значительно расширить области применения эластомеров. Этот метод не требует сложного специального оборудования и дает возможность получить технические изделия с нужными свойствами в условиях традиционной переработки эластомеров.

Механохимическую модификацию БСК олигоэпихлоргидрином проводили при различных соотношениях БСК:ОЭХГ в две стадии:

смешением на вальцах при 50-60⁰С в течение 25-30мин. и термовоздействии при 130⁰С в течение 10-45мин. в лабораторном экструдере. Продукты механохимической модификации в течении 72 часов экстрагировали бензолом, до и после экстракции определяли содержание хлора. Незначительное уменьшение содержания хлора подтверждает наше предположение о параллельном протекании процессов механической и химической модификации.

С целью уточнения структуры продуктов механохимической модификации БСК проведены ИК- и ЯМР- спектральные исследования механохимической смеси БСК с олигоэпихлоргидрином.

В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения, принадлежащие олигоэпихлоргидрину (см.рис.1): 740, 830 плечо, 1120-1170 широкая область, 1640/1660см⁻¹, усиливается поглощение в области 3200-3400см⁻¹. Сравнение этих полос показывает полное соответствие относительных интенсивностей, что указывает на механохимическую модификацию БСК олигоэпихлоргидрином.

Проведено также ИК-спектральное исследование модифицированного БСК после тщательной отмывки бензолом с целью выделения непрореагировавшего олигоэпихлоргидрина (см.рис2.). Сравнение данных рис.1 и 2 показывает ослабление полос при 740, 830, 940, 1070 и в области 3200-3600см⁻¹.

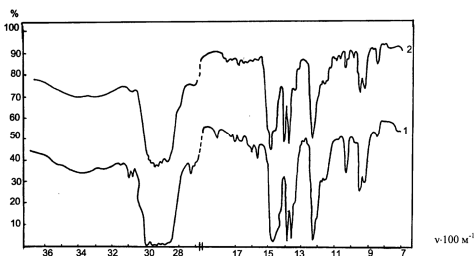


Рис.1.ИК-спек-тры исходного БСК(1) и механо-химической смеси БСК с олигоэпихлоргидрином (2)

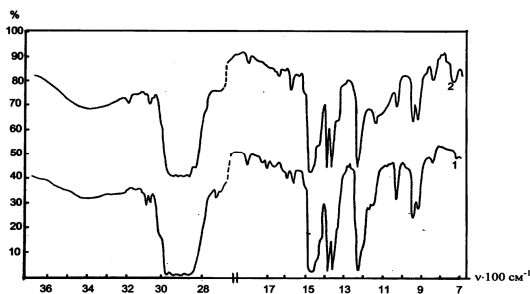


Рис. 2 ИК-спектры исходного БСК (1) и механо-химической смеси БСК с олиго-эпихлоргидрином после экстракции (2).

Представленные (рис.3) спектры ЯМР механохимически модифици-

рованного БСКМ, указывают на наличие сильных сигналов протонов - 1,05 м.д., принадлежащих метильным звеньям, 1,38 м.д.—метиленовым звеньям, σ 1,55 м.д.—группам $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{}$. Широкий слабый мультиплет в области σ 3,4÷4,0 м.д. соответствует триплету 3,67/3,65/3,57 ОЭХГ. Соотношение площадей сигналов σ 3,58 м.д. и σ 1,05 м.д. отвечает небольшой доле ОЭХГ в данной смеси

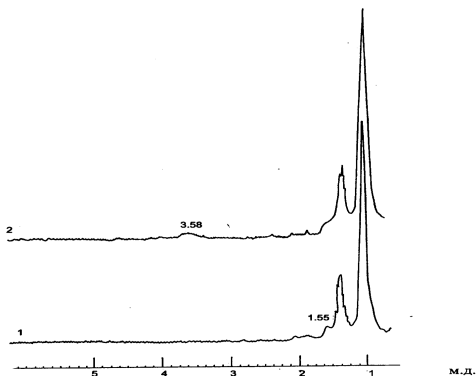


Рис.3. Спектры ЯМР исходного БСК (1) и модифицированного БСК (2)

Методом ДТА и ТГА исследовались образцы на основе исходного БСК и БСК механо-химически модифицированного олигоэпихлоргидрином (БСКМ). Как видно из дериватограммы образцы модифицированного бутадиен-стирольного каучука БСКМ более термостабильны (рис.4), температура начала деструкции ($\Delta m=1\text{ мас. \%}$) равна $\sim 573\text{ K}$, а температура полураспада $\sim 653\text{ K}$.

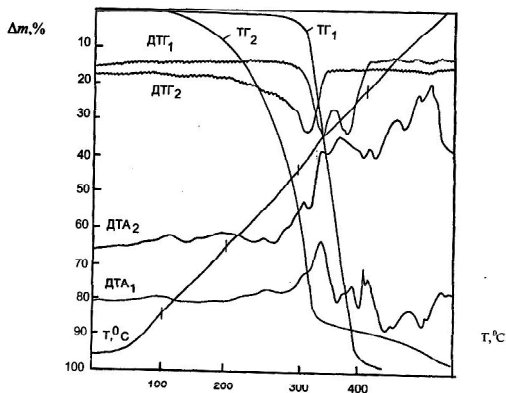


Рис.4. Кривые дифференциально-термического анализа при термо-окислительной деструкции модифицированного олигоэпихлоргидрином (1) и исходного БСК (2)

Таким образом, методами ИК-, ЯМР спектроскопии и ДТА установлен факт химического взаимодействия каучука с ОЭХГ-ом.

Вязкость расплава полимеров является очень чувствительной характеристикой их структуры. Модификация полимера приводит к значительным изменениям комплекса его реологических свойств, имеющих большое значение для их переработки в изделия. С этой

точки зрения представляет интерес изучение реологических свойств модифицированных образцов БСК. Реологические свойства расплавов БСК, модифицированного олигоэпихлоргидрином, определялись методом капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ-2.

Таблица 3

Значение наибольшей неньютоновской вязкости смесей БСК/ОЭХГ

№	Композиционные системы	$\eta_{н.в.}$	$\lg \eta_{н.в.}, \text{Па}\cdot\text{с}$
1.	БСК исходный	8,2	0,914
2.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 95:5	8,0	0,903
3.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 90:10	7,9	0,898
4.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 85:15	7,6	0,880

Как видно из таблицы 3 введение олигоэпихлоргидрина в количестве от 5 до 15% (масс.) в БСК приводит к уменьшению величины эффективной вязкости расплава БСК, что может оказать существенное влияние на процесс его переработки.

Модификация БСК с целью получения резин с улучшенными адгезионными свойствами, перерабатываемых литьем под давлением. Улучшение адгезионных свойств литьевых резин на основе БСК включает в основном корректировку их состава с применением доступных многотонажных материалов, улучшающих технологические свойства, повышающих их стабильность при переработке литьем под давлением.

Исследованно влияние различных добавок и вулканизующих систем с целью улучшения литьевых свойств резин на основе БСК и получения вулканизатов с улучшенными физико-механическими характеристиками меньшей времени вулканизации, по сравнению с подобными промышленными резинами. В качестве добавок к резинам были использованы поливинилхлорид (ПВХ) и алюминий - фторсодержащий кремнегель (КАФС). В резины на основе БСК ПВХ вводили в количестве 5÷15масс.ч., КАФС – 3÷12масс.ч. Исследовано, также влияние содержания сульфенамида «Ц» и тиурама «Д» на процесс вулканизации резин на основе БСК

Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах при температуре 25-30⁰С. Общая продолжительность смешения составляла 20-25 мин. Вулканизацию резиновых смесей осуществляли в течение 15 мин при 150⁰С.

Установленно что, резины на основе бутадиен - стирольного каучука БСК, модифицированного поливинилхлоридом (ПВХ), имеют

более высокую адгезионную прочность связи с металлом по сравнению с немодифицированным БСК (таб.4). Однако, введение в смеси ПВХ более 5 масс.ч ухудшает показатели основных характеристик вулканизатов.

Таблица 4

Состав и свойства литевых резин, содержащих ПВХ (вулканизация при 428 К, 10 мин.)

Состав смесей, масс.ч.				
СКС 30-АРКМ-15	100	100	100	100
ПВХ*	-	5	10	15
Свойства вулканизатов				
Условная прочность при растяжении, МПа	11,4	10,4	9,65	8,9
Условное напряжение при удлинении, МПа:				
100%,	2,42	2,62	2,46	2,8
300%	7,53	7,66	7,05	6,85
Относительное удлинение при разрыве, %	470	460	440	422
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	18	19	18	20
Сопротивление раздиру, кН/м	46,5	44,5	39,6	35,7
Твердость по ТМ-2, усл.ед.	60	63	67	70
Эластичность по отскоку, %	25	23	22	22
Коэффициенты теплового старения при 393 К в течение 72 ч.:				
по сопротивлению разрыву	0,64	0,68	0,67	0,740,
по относительному удлинению	0,41	0,41	0,38	34
Адгезионная прочность к металлу, МПа	1,72	2,3	2,6	2,9

Выявлено, что при введение КАФС в количестве $3 \div 5$ масс.ч. сохраняется основной уровень показателей и в некоторой степени улучшаются показатели сопротивления раздиру, эластичности термостойкости и уменьшается твердость.

Исследованно влияние температуры и времени вулканизации на технологические и физико-механические свойства литевых резин на основе БСК. Установленно, что увеличение температуры практически не влияет на свойства литевых резин на основе БСК. Показанно, что вулканизаты опытных резиновых смесей, вулканизованных в течение 2, 4, 6 минут по своим физико-механическим показателям не отличаются от производственных резин (время вулканизации 10 мин.) при содержании в их составе $0, 2 \div 0,5$ масс.ч. сульфенамида «Ц» и $0,5 \div 0,8$ масс.ч. тиурама «Д». В связи с этим оптимальное время вулкани-

зации литевых резин на основе модифицированного БСК выбрано 6 мин.

Наиболее характерным показателем переработки литевых резин является их вязкость. В связи с этим, определены вязкости по Муни при 373 К резин, содержащих различные количества ПВХ, КАФС, сульфенамида «Ц» и тиурама «Д» показано, что наименьшая по сравнению с исходной резиной, вязкость наблюдается у резин, содержащих $3 \div 5$ масс.ч. КАФС.

Из анализа полученных результатов следует, что наиболее удовлетворительными технологическими и физико-механическими свойствами обладают литевые резиновые смеси на основе БСК, содержащие, масс.ч. ПВХ-5, КАФС-5, сульфенамид –0,2 и тиурам «Д»–0,5.

Показано, что применением модифицирующих добавок ПВХ и алюминий фторсодержащего кремнегеля, возможно регулирование вязкостных свойств сырых резиновых смесей, ускорение процесса вулканизации, улучшение литевых и физико-механических свойств резин на основе БСК.

Полученные резины с улучшенными адгезионными свойствами, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к резинам перерабатываемые литьем под давлением.

Получение шинных резин на основе бутадиен-стирольного каучука модифицированного олигоэпихлоргидрином.

С целью изучения возможности получения шинных резин с улучшенным физико-механическими и эксплуатационными свойствами на основе БСК (БСКМ, БСКХ) механохимически и химически модифицированного олигоэпихлоргидрином были приготовлены резиновые смеси и осуществлена их вулканизация.

Представлялось интересным изучение влияния содержания хлора на физико-механические показатели вулканизатов БСКХ и БСКМ, а также исследование влияния различных методов модификации на физико-механические свойства получаемых вулканизатов. Для оценки свойств БСКХ и БСКМ, были изготовлены резиновые смеси по стандартной рецептуре для БСК, приведенной в табл.5.

Резиновые смеси готовились на лабораторных вальцах при температуре 313-333 К в течение 25-30 минут.

Для получения вулканизатов с достаточно высокими физико-механическими свойствами время вулканизации варьировалось от 10 до 40 минут.

Таблица 5

Составы резиновых смесей, мас.ч

Наименование компонентов (мас.ч)	Шифр смесей						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
БСКМ (СКС-30 АРК)	100						
БСКМ (содержание С _ℓ - 2,5%)	-	100					
БСКМ (содержание С _ℓ - 3,5%)	-	-	100				
БСКМ (содержание С _ℓ - 5,2%)	-	-	-	100			
БСКХ (содержание С _ℓ - 3,5%)	-	-	-	-	100		
БСКХ (содержание С _ℓ - 4,5%)	-	-	-	-	-	100	
БСКХ (содержание С _ℓ - 6,0%)	-	-	-	-	-	-	100
Стеарин технический	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Дибензотиазолилдисульфид (Альтакс)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Технический углерод N-539	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Таблица 6

Плотность каучуков и пластичность сырых смесей

Шифр Смесей	Каучук	Содержание хлора, % (мас.)	Плотность, кг/м ³	Пластичность смесей усл.ед
I	БСК	-	9310	0,40
II	БСКМ	2,5	9350	0,44
III		3,5	9400	0,42
IV		5,2	9490	0,36
V	БСКХ	3,5	9510	0,42
VI		4,5	9770	0,40
VII		6,0	9930	0,38

Установлено, что значительное изменение адгезионной прочности наблюдается при времени вулканизации 10 и 20 мин., когда резина еще мягкая, так как процесс вулканизации не завершен и связанный хлор ОЭХГ израсходован не полностью. С увеличением времени вулканизации степень структурирования, и твердость резины увеличивается, (связанный хлор израсходован) и показатель адгезионной прочности уменьшается.

Плотность каучуков и пластичность сырых смесей на их основе представлены в табл. 6

Следует отметить, что формирование комплекса свойств вулканизатов модифицированного БСК завершается в течение 30 мин. в отличие от вулканизатов исходного БСК (40-50 мин) (таб.7).

Уменьшение времени вулканизации шинных резин на основе модифицированного БСК (БСКХ, БСКМ) на 10-20 мин. позволит значительно сэкономить энергетические и другие ресурсы при производстве шин и РТИ.

Анализ результатов физико-механических показателей резин, на основе модифицированных БСК показывает, что по мере увеличения содержания хлора напряжение при 300%, 500%-ном удлинении увеличивается, а относительное удлинение при разрыве падает, адгезионная прочность вулканизатов механохимически и химически модифицированного олигоэпихлоргидрином БСК по сравнению с немодифицированным БСК увеличивается в 2-3 раза (таб.7).

Таблица 7

Физико-механические свойства наполненных вулканизатов БСК, БСКМ и БСКХ (температура вулканизации =416К, время вулканизации 30 мин)

Показатели	Образец						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Условное напряжение при удлинении, МПа: 300%, 500%,	13,8 18,2	14,0 18,6	14,2 18,2	14,2 18,2	14,2 18,8	14,3 19,0	14,6 19,2
Условная прочность при растяжении, МПа	24,4	24,8	25,0	25,0	25,0	25,2	25,4
Относительное удлинение при разрыве, %	520	500	480	490	480	430	420
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	20	18	17	17	18	14	13
Соппротивление раздиру, кН/м	57	63	68	66	70	73	73
Эластичность по отскоку, %	36	36	35	36	37	37	37
Твердость по ТМ-2, усл.ед.	69	70	70	69	70	72	73
Степень структурирования	0,93	0,94	0,95	0,94	0,95	0,97	0,98
Коэффициенты теплового старения при 393 К в течение 36 ч.: по сопротивлению разрыву по относительному удлинению	0,78 0,51	0,68 0,51	0,69 0,50	0,69 0,50	0,61 0,50	0,61 0,49	0,62 0,48
Коэффициент температуростойкости при 373 К по сопротивлению разрыву по относительному удлинению	0,84 0,75	0,86 0,74	0,88 0,72	0,84 0,73	0,84 0,70	0,86 0,69	0,87 0,69
Адгезионная прочность к металлу, МПа	2,5	5,1	6,0	8,1	10,0	9,0	9,0

Известно, что резины на основе БСК обладают плохой масло-, бензостойкостью. Полученные результаты по набухаемости, показали, что по масло-, бензо- и химстойкости вулканизатов на основе модифицированного олигоэпихлоргидрином БСК значительно превосходят вулканизаты немодифицированного БСК. Повышение основных физико-механических свойств вулканизатов объясняется наличием хлора в макромолекуле модифицированного каучука, а также включений ОЭХГ через эфирную группу в вулканизационную сетку.

Модификация резиновой смеси на основе бутадиен-стирольного и изопренового каучуков. Несмотря на то, что каркасная резина на основе смеси бутадиен-стирольного (СКС-30АРКМ-15) и изопренового (СКИ-3) каучуков обладает удовлетворительными технологическими и эксплуатационными свойствами в настоящее время проводятся исследования по разработке новых составов с использованием доступных компонентов и с целью улучшения их физико-механических и эксплуатационных свойств.

Повышение когезионной прочности вулканизатов резиновых смесей на основе СКС-30 АРКМ-15, СКИ-3 и др. каучуков, а также ряда других физико-механических свойств может быть достигнуто путем введения в макромолекулу каучука различных реакционноспособных олигомеров содержащих функциональные группы. С этой целью для резиновых смесей на основе СКС-30 АРКМ-15 и СКИ-3 в промышленном масштабе применяется остродефицитный резорцин-уротропиновый комплекс (РУ), который повышает прочность связи каркасных резиновых смесей с шинным кордом, но не обеспечивает достаточной стабильности крепления при повышенной температуре и влажности.

В связи с этим была исследована возможность использования в качестве модификатора в резиновой смеси на основе изопренового (СКИ-3) и бутадиен-стирольного (СКС-30-АРКМ-15) каучуков хлорированного атактического полипропилена (ХАПП) или БСК модифицированного олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина (ОМАЭХГ) взамен дорогого и дефицитного РУ-1.

Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах при температуре 25-30⁰С. Общая продолжительность смешения составляла 20-25 мин. Вулканизацию резиновых смесей осуществляли в течение 15 мин. при 150 ⁰С. Модификация бутадиен-стирольного каучука олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина (ОМАЭХГ) осуществляется непосредственно при изготовлении резиновой смеси. Для этого бутадиен-

стирольный каучук предварительно смешивается с (ОМАЭХГ), после чего вводится изопреновый каучук СКИ-3, а затем остальные ингредиенты.

Проведено сравнение физико-механических и эксплуатационных свойств вулканизатов разработанной резиновой смеси и существующей. В отличие от базового варианта, использование в резиновой смеси на основе СКИ-3 и СКС-30 АРКМ-15 каучуков в качестве модификатора 2-3 мас.ч. хлорированного атактического полипропилена (ХАПП) (смеси 1,2) позволяет улучшить показатели условной прочности при растяжении, условного напряжения при 100, 300%-м удлинении, усталостной выносливости при многократных деформациях и прочности связи резины с кордом вулканизатов. (таб.8-9)

Таблица 8

Составы резиновых смесей

Компоненты	Количество компонентов, масс.ч.				
	Резин. смесь 2рБ-824	Предлагаемые			
		1	2	3	4
Изопреновый каучук СКИ-3	70	70	70	70	70
Бутадиен-стирольный каучук (СКС-30АРКМ-15)	30	30	30	–	–
Бутадиен-стирольный каучук модифици- рованный олигоэфирметакрилатом эпи- хлоргидрина (ОМАЭХГ)	–	–	–	30	30
Регенерат РШТ	20	20	20	20	20
Сера	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Сульфенамид «Ц»	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Альтакс	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Белила цинковые	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Стеарин	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Канифоль	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Рубракс	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Неозон-Д	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Стирол-инденевая смола	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
N-нитрозодифениламин	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Микровоск	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Модификатор РУ-1	2,0	–	–	–	–
Диафен ФП	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Масло ПН-6 Ш	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Хлорированный атактич. полипропилен	–	2	3	–	–
Технический углерод N-539	50	50	50	50	50

Примечание: комп-ты, взяты в масс.ч на 100 масс.ч смеси каучуков (СКИ-3 + СКС-30 АРКМ-15)

4- ОМАЭХГ взят в количестве 2 масс.ч на 100 масс.ч СКС-30 АРКМ-15

5- ОМАЭХГ взят в количестве 3 масс.ч на 100 масс.ч СКС-30 АРКМ-15

Улучшение ряда физико-механических и эксплуатационных свойств резин, полученных на основе разработанной рецептуры, объясняется тем, что в результате взаимодействия ХААП, содержащего атома хлора, с эластомерами смеси достигается определенный уровень химической модификации, приводящей к улучшению их совместимости.

Таблица 9

Физико-механические показатели вулканизатов резиновых смесей

Наименование показателей	Показатели				
	Рези смесь 2рБ-1824	Предлагаемые			
	1	2	3	4	5
Условная прочность при растяжении, МПа	20,5	21	21,4	22,5	24,2
Условная напряжение при 100% удлинении, МПа	2,1	3,6	3,9	3,7	4,0
Условная напряжение при 300% удлинении, МПа	8,9	10,2	11,0	9,7	10,4
Относительное удлинение, %	536	500	480	510	520
Относительное остаточное удлинение, %	26	23,5	23	22	23
Сопротивление раздиру, кН/м	63,5	65,8	66,1	70,8	72
Эластичность по отскоку,%	42	44	44,5	43,5	43,8
Твердость по ТМ-2, в услов.ед.	59	59,4	59	58	57
Прочность связи резины с кордом марки 25 КНТС, по Н-методу, кН·10 ⁻²					
23 ⁰ С	3,9	6,7	7,3	6,6	7,1
100 ⁰ С	3,4	5,3	6,0	5,4	5,9
120 ⁰ С	3,1	4,9	5,5	4,8	5,7
Усталостная выносливость при многократном растяжении (Е _{дин} =200%, V=250цикл/мин., T=293К), тыс.цикл	8,9	11,8	12,6	14	15,1
Коэффициент теплового старения при 373К в течение 72 ч.: по прочности при растяжен f _р по относительн. удлинени. ε _р	0,56 0,40	0,57 0,41	0,56 0,40	0,59 0,43	0,61 0,44
Коэффициент теплостойкости при 373К,:					
по прочности при растяж. f _р по относител. удлинению ε _р	0,81 0,77	0,83 0,78	0,82 0,79	0,85 0,78	0,87 0,79
Теплообразование, К	341	341	341	341	341

Установлено, что в отличие от базового варианта при использовании в каркасной резиновой смеси СКИ-3 и модифицированного олигоэфирметакрилатом эпихлогидрина СКС-30 АРКМ-15 (смеси 4,5), улучшаются показатели прочности при растяжении, условного напряжения при 100 и 300%-ном удлинении, сопротивления раздиру и усталостной выносливости при многократном растяжении вулканизатов (табл.9).

Наличие реакционноспособных функциональных Cl, -ОН и эфирных групп в БСК, модифицированном олигоэфирметакрилатом эпихлогидрина, улучшает совместимость полимеров в межфазной зоне и способствует повышению адгезионной прочности резины с шинным кордом и обеспечивает стабильность крепления при повышенной температуре и влажности. Так, прочность связи резин с шинным кордом марки 25 КНТС у вулканизатов модифицированных резиновых смесей даже при 120⁰С выше той, что имеют стандартные резины при нормальных условиях. Это позволит исключить использование в составе резины остродефицитного модификатора РУ-1.

Ожидаемый экономический эффект достигается:

- за счет ускорения процесса вулканизации разработанных резиновых смесей (экономия энергоресурсов, трудоресурсов и увеличение производительности);

- за счет исключения из рецептуры каркасной резиновой смеси на основе СКИ-3 и СКС-30 АРКМ-15 дорого остродефицитного модификатора РУ-1;

- за счет улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств вулканизатов полученных на основе разработанных резиновых смесей и соответственно увеличения срока эксплуатации автомобильных шин и других РТИ.

Проведена модификация БСК функциональными олигомерами и полимерами и в условиях традиционной переработки эластомеров. Показано, что полученные резины на основе модифицированного бутадиен-стирольного каучука обладают улучшенными показателями деформационно-прочностных, адгезионных свойств, термической стабильности и химической стойкости.

Полученные композиции могут быть использованы в производстве полимерных изделий для нефтяной, машиностроительной промышленности, в производстве шин и резино-технических изделий.

ВЫВОДЫ

1. С применением каталитической системы катионного характера $\text{TiCl}_4\text{:C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{TiCl}_4\text{:C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ -метакриловая кислота (МАК) получены олигомеры эпихлоргидрина и олигоэфирметакрилат эпихлоргидрина с различными показателями содержания хлора, молекулярной массы, вязкости, с использованием метода планирования многофакторного эксперимента установлен оптимальный режим олигомеризации.

2. Проведена химическая и механохимическая модификация БСК в реальных условиях переработки эластомеров. Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, ДТА однозначно доказан факт химического взаимодействия каучука с олиго ЭХГ. Установлено, что при химической модификации происходит более интенсивное взаимодействие БСК с олигоЭХГ, чем при механохимической модификации.

3. Получен БСК химически модифицированный ЭХГ-ом в системе раствор БСК+ЭХГ+каталитическая система с содержанием связанного хлора от 2,5 до 6,0% (масс). Показано, что при химической модификации происходит более интенсивное взаимодействие БСК с ЭХГ-ом, чем при механохимической модификации.

4. Методом многофакторного планирования процесса модификации бутадиен-стирольного каучука олигомером эпихлоргидрина установлено, что наилучший выход модифицированного каучука достигается при проведении реакции в течение 6 часов, при температуре 308К при содержании в реакционной массе 0,07066 моль эпихлоргидрина.

5. Получены резиновые смеси на основе БСК, механохимически и химически модифицированного олигоэпихлоргидрином, и исследован комплекс свойств их вулканизатов. Показано, что улучшаются показатели химической, термической стойкости, прочностные, сопротивление раздиру увеличивается от 50 до 66 кН/м, адгезионная прочность к металлу от 4,1 до 10,0 МПа, почти в два раза увеличивается скорость вулканизации по сравнению с немодифицированным БСК.

6. На основе бутадиен-стирольного каучука модифицированного ПВХ, получены резины с улучшенными адгезионными свойствами, удовлетворяющие требованиям, предъявляемые резинам перерабатываемые литьем под давлением. Показано, что применение модифицирующих добавок ПВХ и алюминий фторсодержащего кремнегеля, дает возможность регулировать вязкостные свойства сырых резиновых

смесей, увеличить скорость вулканизации, улучшить литьевые и физико-механические свойства резин на основе БСК.

7. Разработана рецептура каркасных резиновых смесей на основе бутадиен-стирольного и изопренового каучуков, содержащая в качестве модификатора хлорированный атактический полипропилен (ХААП) или в качестве основного ингредиента содержащая бутадиен-стирольный каучук, модифицированный олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина. Показано, что полученные резины обладают улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, прочность связи резины с шинным кордом при 23⁰С повышается в 2 раза, усталостная выносливость при многократном растяжении в 1,5 раза, что позволяет использовать модифицирующие добавки взамен используемого модификатора РУ-1.

8. В работе решена важная научно-техническая проблема повышения качества адгезионных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука. В результате проведенного исследования разработаны рекомендации по улучшению свойств адгезионных композиций, конкурентоспособных по отношению к существующим аналогам. Даны практические рекомендации по рецептуростроению, технологии получения и использования адгезионных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах

1. Mustafayeva R.E., Yusubov F.V., Bilalov Y.M., Butadien-stirol kauçukunun epixlorhidrin oliqomeri ilə modifikasiyası prosesinin çox-amillli təcrübənin planlaşdırılması üsulu ilə tədqiqi // «Kimya problemləri» Bakı: 2011, №2, s.369-373
2. Билалов Я.М., Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М., Мустафаева Р.Э. Получение и исследование шинных резин на основе модифицированного бутадиен-стирольного каучука. // Промышленное производство и использование эластомеров. М.: 2011, №3, С. 30-34
3. Билалов Я.М., Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М., Мустафаева Р.Э. Модификация резиновой смеси на основе изопренового и бутадиен-стирольного каучуков хлорированным атактическим полипропиленом. // Промышленное производство и использование эластомеров. М.: 2010, №1, стр. 23-24
4. Билалов Я.М., Мовлаев И.Г., Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М. Механохимическая модификация бутадиен-стирольного каучука

- олигомерами эпихлоргидрина. // *Azərbaycan Kimya Jurnalı* Bakı: 2011, №3, с. 39-43
5. Билалов Я.М., Мустафаева Р.Э., Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М. Физико-химические исследования модифицированного бутадиен-стирольного каучука. // *Azərbaycan Texniki Məktəblərin Xəbərləri*, Bakı 2012, №1, с. 32-35
 6. Мовлаев И.Г., Ибрагимова С.М, Бабаева Р.Э. Озоностойкие резины на основе смеси эластомеров. / Восьмая научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии». Тезисы докладов 14-18 мая 2001. Москва, с.256-257
 7. Шыхалиев К.С., Амиров Ф.А., Мовлаев И.Г., Мустафаева Р.Э Изучение процесса эксплуатации шины и методы утилизации изношенных шин. // «Экоэнергетика» Научно-технический журнал, Баку, № 2, 2008, с.33-37
 8. Мустафаева Р.Э Модификация эластомерных смесей хлорбутил-каучуком. / Тезисы докладов Республиканской Научной конференции аспирантов и молодых исследователей. Баку: АГНА, 2008, с.224-225
 9. Мустафаева Р.Э. Исследование реологических показателей модифицированного бутадиен-стирольного каучука. // «Экоэнергетика» Научно-технический журнал, Баку, № 4, 2010, с.35-38
 10. Мустафаева Р.Э. Исследование свойств модифицированного бутадиен-стирольного каучука с использованием метода математического анализа. / Республиканская научная конференция Азербайджанских молодых химиков. Сумгаит, 2011, с 124-129
 11. Мустафаева Р.Э. Модификация бутадиен-стирольного каучука с целью получения резин, перерабатываемых литьем под давлением. // Теория и практика современной науки. М.: 2012, том I, с.92-104
 12. Мустафаева Р.Э. Модификация резиновой смеси на основе бутадиен-стирольного и изопренового каучуков олигоэфирметакрилатом эпихлоргидрина. // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. Москва, 2013, с.23-25
 13. Мустафаева Р.Э. Модификация эластомерных смесей хлорбутил-каучуком. / Республиканская научная конференция аспирантов и молодых исследователей. АГНА, 05-06 мая, 2008, с.224-225
 14. Мустафаева Р.Э. Получение шинных резин на основе бутадиен-стирольного каучука модифицированного функциональными соединениями. / Республиканская научная конференция аспирантов и молодых исследователей. АГНА, 2013, с.70-73

15. Мустафаева Р.Э. Химическая модификация бутадиен-стирольного каучука олигоэпихлоргидрином // «Экоэнергетика» Научно-технический журнал, Баку, № 3, 2010, с.42-48
16. Мустафаева Р.Э., Юсубов Ф.В. Исследование процесса синтеза олигоэпихлоргидрина методом планирования многофакторного эксперимента. / Материалы научной конференции посвященной 105-летию Академика М.Ф. Нагиева. Баку, 2013, с.159-161
17. Мустафаева Р.Э. Получение термостойких резин на основе смесей эластомеров. / Тезисы докладов научной конференции посвященной 100-летию юбилею Академика М.Ф.Нагиева. Баку: 2008, с.224-225
18. Мустафаева Р.Э. Исследование процесса модификации бутадиен-стирольного каучука олигомером эпихлоргидрина с использованием метода системного анализа. / Тезисы докладов Республиканской научной конференции посвященной 85-летию юбилею Академику Т.Н Шахтахтинскому Баку: 2011, с.282-284
19. Мустафаева Р.Э. Исследование свойств резин на основе бутадиен-стирольного каучука модифицированного поливинилхлоридом. / Сборник статей по материалам XXI Международной Научно-Практической конференции Научная дискуссия: вопросы технических наук. Москва, 2014, №4, с 95-99
20. Bilalov Y.M., Mövlaev İ. H., Mustafayeva R.E. Vulkanizasiya edilmiş rezin qarışığı. Az.R.Patenti, İ20120094, 26.02.2014

Mustafayeva Rəna Eldar qızı
Funksional oliqomerlərlə və polimerlərlə modifikasiya olunmuş
butadien-stirol kauçuku əsasında yüksək adgeziya xassəli
kompozisiyaların alınması və tədqiqi
XÜLASƏ

Disertasiya işi polimerlərin texnologiyasının ən aktual problemlərindən birinə, elastomerlərin funksional oliqomerlərlə, polimerlərlə (OEXH, OMAEXH, PVX, XAPP) modifikasiyasına həsr edilmişdir. Kation xarakterli $TiCl_4$: $C_6H_5CH_2Cl$ və $TiCl_4$: $C_6H_5CH_2Cl$ -metakril turşusu (MAK) katalitik sisteminin tətbiqilə epixlorhidrinin və oliqoefirmetakrilatın epixlorhidrinin oliqomerləri, xlorun miqdarı, molekulyar kütləsi, özlülüyü müxtəlif göstəricilərlə alınmışdır. Butadien-stirol kauçukunun epixlorhidrinlə mexaniki-kimyəvi, kimyəvi modifikasiyası aparılmışdır. BSK-OEXH (oliqoepixlorhidrin), BSK-OMAEXH (oliqoefirmetakrilat epixlorhidrin) BSK-PVX (polivinilxlorid), BSK-XAPP elastomer-oliqomerlər, elastomer-polimerlər əsasında yeni xassəli kompozisiyalar alınmış. Müxtəlif fiziki-kimyəvi üsulları ilə İQ-, NMR spektroskopiyaları, DTA kauçukun epixlorhidrinlə -CL, -OH, OEXH-nin efir qrupları vasitəsi ilə kauçukun ikiqat rabitəsi arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir faktı müəyyən edilmişdir.

İzopren və butadien-stirol kauçuku qarışıqlarına (2-3) küt.h. xlorlaşdırılmış ataktik polipropilenin (XAPP) verilməsi (modifikator kimi) vulkanizatın fiziki-mexaniki və istismar göstəricilərinin yaxşılaşmasına səbəb olur. Vulkanizasiya edilmiş gövdə rezin qarışığında oliqoefirmetakrilat epixlorhidrin oliqomeri ilə modifikasiya edilmiş butadien-stirol kauçukundan istifadə edilməsi nəticəsində alınan vulkanizatın dartılmada möhkəmlik, cırılmaya müqavimət və çoxdəfəli dartılmada yorulmaya davamlılıq göstəricilərinin artırılmasına səbəb olur. Oliqomerlər və polimerlərlə modifikasiya olunmuş butadien-stirol kauçuku əsasında müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunan yüksək adgeziya xassəli rezinlər hazırlanmış və əsas göstəriciləri tədqiq olunmuşdur. Çoxamilli təcrübənin planlaşdırılması üsulu ilə butadien-stirol kauçukunun epixlorhidrin oliqomeri ilə modifikasiyası prosesi tədqiq edilmişdir. Riyazi modelin tədqiqi ilə müəyyən edilmişdir ki, modifikasiya prosesi 6 saat müddətində, $65^{\circ}C$ -də və EXH-nin reaksiya mühində 0,07066 mol qatılığında aparıldıqda modifikasiya edilmiş BSK-nın yüksək çıxımı əldə edilir.

Mustafayeva Rana Eldar qizi
Receiving and investigation on the basis of modification of buta-
diene-styrene rubber by oligomers and polymers

SUMMARY

The dissertation is devoted to the operation process, receiving and investigation on the basis of modification of butadiene-styrene rubber (BSR) by oligomer and polymer (OECH, OMAECH, PVC, CAPP). Cation of TiCl_4 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ and TiCl_4 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ -methacrylic acid (MAC), the use of the catalytic system olyqoeepichlorohydrin and, oligoefirmetacrylate epichlorohydrine chlorine content, molecular weight, viscosity was different indices. Mechano-chemical, chemical modification BSC has been carried out in the condition of traditional processing of elastomers. Various physical and chemical methods - ^1Q , NMR spectroscopy, DTA is established the fact of chemical interaction of rubber with olyqoeepichlorohydrin has been determined by means of - Cl, -OH, ether groups of olyqoeepichlorohydrin and double communication of rubber. In the result, characters of butadiene-styrol rubber and is combination with other rubber gets better that allows to widen of its application field BSR.

Modification of butadiene - styrol rubber oligoefirmetacrylate epichlorohydrine (OMAECH) and chlorinated atactic polypropylene (CAPP) has been carried out in the condition of traditional processing of elastomers. Rubber mixtures have been developed on the basis of isoprene and modified oligoefirmetacrylate epichlorohydrine butadiene - styrol rubbers and complex of properties of their vulcanizates has been investigated. In has been shown that obtained rubbers have improved indices of deformation-strength, adhesive properties and thermal stability. It is shown that introduction of oligoefirmetacrylate epichlorohydrine from quantity into butadiene-styrene rubber results reduce of effective viscosity quantity of BSR melting. As a result it can influence its processing greatly. The maintenance macromolecule modified BSR such active grup as clorine, improves initial butadiene-styrene rubber that certainly allows expanding traditional areas of its application. By method of multifactor planning of process of modification of styrene butadiene rubber epichlorohydrin oligomer it is positioned that the best yield modification rubber is reached at carrying out of reaction within 6 hours, temperature 65°S with and the introducing in reactionary mass 0.07066 pier of epichlorohydrin.

Çapa imzalanmışdır 08.11.2014
Kağız formatı 60-84, çap vərəqi 1,5 sayı 100

ADNA-nın mətbəəsi Bakı Azadlıq pr.34

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMIK M.F.NAĞİYEV adına KATALİZ VƏ
QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

RƏNA ELDAR QIZI MUSTAFAYEVA

**FUNKSIONAL OLİQOMERLƏRLƏ VƏ POLİMERLƏRLƏ
MODİFİKASIYA OLUNMUŞ BUTADİEN-STİROL
KAUÇUKU ƏSASINDA YUKSƏK ADGEZİYA XASSƏLİ
KOMPOZİSİYALARIN ALINMASI VƏ TƏDQIQI**

İxtisas: 2304.01 – Makromolekulların kimyası

kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKİ-2014