

*На правах рукописи*



**Ярцева Татьяна Александровна**

**ПОКРОВНЫЕ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИБУТАДИЕНА  
С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Воронеж 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Карманова Ольга Викторовна**  
(ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»)

Официальные оппоненты: **Борейко Наталья Павловна**  
доктор технических наук  
(Федеральное государственное бюджетное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», советник директора)  
**Насыров Ильдус Шайхитдинович**  
кандидат химических наук  
(ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак, заместитель генерального директора по развитию (по науке))

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), г. Москва

Защита состоится 9 сентября 2022 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.035.08 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в ресурсном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «ВГУИТ» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19 и на Интернет-сайте <https://www.vsuet.ru>.

Автореферат диссертации размещен на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsuet.ru> и на интернет-сайте ВАК РФ <https://vak3.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат диссертации разослан «15» июля 2022 г.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «ВГУИТ», диссертационный совет Д 212.035.08.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
Д 212.035.08, к.т.н.



Власова Л.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Широкое применение бутадиеновых каучуков обусловлено обеспечением высоких эксплуатационных характеристик резин на их основе: высокой эластичностью, износостойкостью, морозостойкостью. С момента получения стереорегулярного полибутадиена его потребность в шинной промышленности достигла 400 тыс. тонн в год и спрос на него постоянно растет.

Вследствие повышения требований к эксплуатационным характеристикам пневматических шин и резинотехнических изделий (РТИ) стоит проблема усовершенствования технологии получения 1,4-*цис* полибутадиена, направленного не только на улучшение технических свойств каучуков и резин, но и на повышение экологических характеристик синтезируемых каучуков.

Новое поколение бутадиеновых каучуков, полученных в присутствии каталитической системы на основе неодима, не содержит олигомеров бутадиена, характеризуются высокой регулярностью полимерных цепей и обеспечивает высокие технические характеристики резин на его основе. В тоже время сохраняется ряд проблем, связанных с переработкой высоковязких, высоконаполненных покровных резин (протекторных шинных, обкладки конвейерных лент), решение которых возможно с применением новых модифицированных каучуков.

Исследованию модификации статистических бутадиенстирольных и бутадиеновых каучуков посвящен ряд работ отечественных и зарубежных авторов (Кочнев А.М., Галибеев С.С., Глуховской В.С., Аксенов В.И., Hirao A. S., Jin S. Y., Wendling P, И.Л. Мело Friebe L., Nuuyen O и др), в которых отражены основные подходы к регулированию микроструктуры и основных характеристик каучуков для обеспечения высоких эксплуатационных свойств резин на их основе. Крупнейшими производителями синтетических каучуков освоен промышленный выпуск модифицированных растворных бутадиен-стирольных каучуков, в связи с чем появились предпосылки к модификации бутадиеновых каучуков. Поэтому, актуальной задачей является получение модифицированных «неодимовых» бутадиен-

новых каучуков и их применение в резинах, эксплуатирующихся в условиях повышенного износа в широком температурном интервале.

**Цель работы.** Создание научно-обоснованных подходов к получению модифицированного неодимового полибутадиена, исследование его структуры и свойств и их влияния на свойства покровных резиновых смесей и вулканизатов на их основе.

Для достижения этой цели поставлены следующие **задачи**:

- обоснование выбора каталитической системы и модификатора для получения модифицированного полибутадиена;
- получение модифицированного полибутадиена СКД-НД-М и исследование его структуры и свойств;
- исследование свойств протекторных резин легковых шин и вулканизатов на основе модифицированного полибутадиена;
- исследование свойств резин обкладки износостойкой, морозостойкой конвейерной ленты при замене СКД на СКД-НД-М;
- технико-экономическое обоснование применения модифицированного полибутадиена в рецептурах покровных резиновых смесей.

#### **Научная новизна диссертационной работы.**

1. Получен модифицированный полибутадиен на неодимовой каталитической системе с использованием в качестве постполимеризационного модификатора гетероциклического фосфатного соединения (ГЦФАС), применение которого в покровных резиновых смесях обеспечивает улучшение перерабатываемости при сохранении высокого уровня упруго-гистерезисных, физико-механических свойств резин.

2. Предложен метод оценки длинноцепочечного разветвления (ДЦР) каучука по значению тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  (1200%), позволяющий прогнозировать его перерабатываемость. Определён оптимальный диапазон показателя  $\text{tg } \delta$  (1200%) каучука, обеспечивающий удовлетворительные технологические свойства резиновых смесей, упруго-прочностные и упруго-гистерезисные свойства вулканизатов на его основе.

3. Установлено, что введение ГЦФАС в количестве от 1 до 10 ммоль способствовало увеличению разветвленности структуры полимера, оцененной по значению  $\text{tg } \delta$  (1200%) и обусловило формирование микрорегулярных образований, выполняющих роль структурного

пластификатора, что привело к улучшению перерабатываемости и повышению его морозостойкости.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Установлено, что применение полученных модифицированных ГЦФАС бутадиеновых каучуков, характеризующихся низким значением  $\text{tg } \delta$  (1200%) способствует снижению вязкости резиновой смеси на их основе, изготовленных по ГОСТ Р 54558-2011, а также резиновых смесей, предназначенных для изготовления протектора легковых пневматических шин и обкладки износостойких, морозостойких конвейерных лент. Показана возможность сокращения цикла смешения и потребления энергии при изготовлении резиновых смесей на основе СКД-НД-М от 3 до 17 %.

На АО «Воронежсинтезкаучук» без значимых изменений существующей технологической схемы выпущены опытные партии модифицированного полибутадиена СКД-НД-М, при получении которых обеспечивается значительное снижение затрат на теплоносители. Экономический эффект при выпуске 1000 т/год каучука составил 2,08 млн. руб.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Научное обоснование выбора каталитической системы и модификатора для получения модифицированного неодимового полибутадиена.

2. Результаты исследования структуры и свойств модифицированного ГЦФАС каучука СКД-НД.

3. Результаты исследования свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе модифицированного бутадиенового каучука СКД-НД-М, полученных по рецептуре ГОСТ Р 54558-2011, по рецептуре протектора легковых пневматических шин, по рецептурам износостойкой, морозостойкой обкладки конвейерных лент.

4. Результаты промышленной апробации каучука СКД-НД-М в рецептурах протектора шин и обкладки конвейерных лент.

**Методология и методы исследования.** Научная методология исследований основана на базовых знаниях закономерностей получения синтетических каучуков растворной полимеризацией и резин на их основе. Основными методами исследования являлись: метод ИК-спектроскопии для оценки микроструктуры каучуков, гельпроника-

ющая хроматография (ГПХ) для оценки молекулярно-массовых характеристик, дифференциальная сканирующая калориметрия для оценки температуры стеклования, метод определения коэффициента морозостойкости резин по эластическому восстановлению после сжатия согласно ГОСТ 13808-79, метод золь-гель анализа в соответствии с ГОСТ Р 54550-2011, стандартизированные методы оценки свойств резиновых смесей и вулканизатов, анализ разветвленности, гелеобразования с помощью RPA.

**Достоверность и обоснованность результатов работы.** Научные положения и выводы, изложенные в диссертационной работе, базируются на значительном объеме экспериментальных данных, которые согласуются с современными научными трактовками зарубежных и отечественных исследователей. Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением апробированных методик и современного испытательного оборудования с высоким уровнем точности измерений.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях: «Резиновая промышленность: Сырье, материалы, технологии» (Москва 2016, 2017, 2018, 2019 гг.); IX Всероссийской конференции «Каучук и Резина: традиции и новации» (Москва, 2019 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ-2019)» (Воронеж, 2019 г.), LX научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ (Воронеж, 2021 г.).

**Личный вклад автора** состоит в поиске и анализе литературных данных, участии в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, систематизации и интерпретации результатов, формулировке научных положений и выводов, подготовке патента и публикаций по теме исследования.

**Соответствие паспорту заявленной специальности.** Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»: п.2. - Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, включающая стадии синтеза полимеров, композитов и изделий на их основе; п. 3. - Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной

основе, молекулярно-массовых характеристик химическими, механическими, оптическими и др. методами.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в журналах рекомендованных ВАК и 8 тезисов докладов, подана заявка на патент РФ.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, описание объектов и методов исследования, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы из 228 наименований. Работа изложена на 131 страницах, содержит 22 таблицы, 24 рисунка и 8 приложений.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен анализ литературы по перспективам применения стереорегулярных каучуков в шинной и резинотехнической промышленности. Рассмотрены проблемы улучшения эксплуатационных характеристик покровных резин на основе полибутадиена.

Показано, что модификация синтетических каучуков оказывает влияние на изменение микроструктуры и свойства композиций на их основе. Проведен сопоставительный анализ применяемых в настоящее время каталитических систем для синтеза полибутадиенов и использующихся полимеризационных модификаторов, на основании которого сформулированы цель и основные задачи работы.

**Во второй главе** представлены характеристики исходных материалов, изложены экспериментальные методы испытаний и методики расчетов.

Объектами исследований являлись модифицированные каучуки СКД-НД-М1, СКД-НД-М2, полученные на неодимовой каталитической системе. В качестве образцов сравнения использовали серийные каучуки: СКД-НД и СКД, полученный на неодимовой и титановой системе, соответственно. Также объектами исследования являлись резиновые смеси, полученные по ГОСТ Р 54558-2011, резиновые смеси для изготовления протектора легковых пневматических шин, обкладки износостойкой, морозостойкой конвейерных лент.

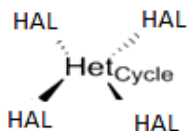
Изготовление резиновых смесей на основе исследуемых каучуков проводили с использованием резиносмесителей K1 Mk4 Intermix MIXER

ф. Farrel с объемом камеры 1500 см<sup>3</sup> и Vrabender с объемом камеры 300 см<sup>3</sup> с доработкой на вальцах ЛБ 350-150/150. Для исследования структуры каучуков применяли ИК-Фурье-спектрометр «Nicolet iS10» (ф. «Thermoscientific»), гельпроникающей хроматограф «Waters». Оценку вязкости по Муни осуществляли на вискозиметре «Mooney MV-2000»; каучуки и резиновые смеси анализировали на приборе RPA-2000; вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли с использованием прибора MDR 2000 фирмы «Alpha Technologies». Физико-механические показатели вулканизатов определяли в соответствии с требованиями государственных стандартов.

**В третьей главе** изложены результаты исследований, экспериментальные данные и их обсуждение.

***Исследование свойств модифицированных полибутадиенов, полученных в лабораторных условиях.***

Для обоснования выбора модификатора проведен сопоставительный анализ соединений, использующихся в качестве модификаторов. Выбрано гетероциклическое соединение, относящееся к классу фосфазосоединений (ГЦФАС), общей формулы:



, где HAL- галоген.

Применение ГЦФАС в отличие от SiCl<sub>4</sub> и SnCl<sub>4</sub> позволяет присоединить более 3 полимерных цепей. В тоже время, при использовании соединений, содержащих малеиновый ангидрид, в процессе дегазации будет выделяться спирт, который остается в возвратном растворителе, накапливается и выступает как стоппер. Поэтому в качестве модификатора выбрано гетероциклическое фосфазосоединение.

В лабораторных условиях получена серия образцов СКД-НД М, модифицированных ГЦФАС. Модификатор подавали в количестве от 1 до 10 ммоль при конверсии исходного мономера 95–96%, после чего выдерживали в течение 30–60 мин при температуре 70–80°C, затем следовал этап выделения и сушки полимера. Стоит отметить, что исходный полимер до ввода модификатора характеризовался вязкостью по Муни 28-35 усл. ед, при введение модификатора наблюдали увеличение вязкости по Муни. Полученные модифицированные каучу-



ки характеризовались вязкостью по Муни в диапазоне 40-50 ед., узким ММР ( $M_w/M_n$ ) – 2,2-2,6, высоким содержанием 1,4- цис звеньев  $\geq 97$  %. Введение модификатора способствовало изменению молекулярно-массовых характеристик, а также степени разветвленности каучуков, оцененной по тангенсу угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  (1200%) при переменной амплитуде от 0 до 1200 %, частоте 0,1 Гц, температуре 100°C. Установлено, что при использовании модификатора каучуки характеризуются большей разветвленностью, чем серийный образец так как показатель  $\text{tg } \delta$  (1200%) лабораторных образцов значительно ниже серийного и лежит в области низких значений (2-7) относительно серийного образца (рис 1).

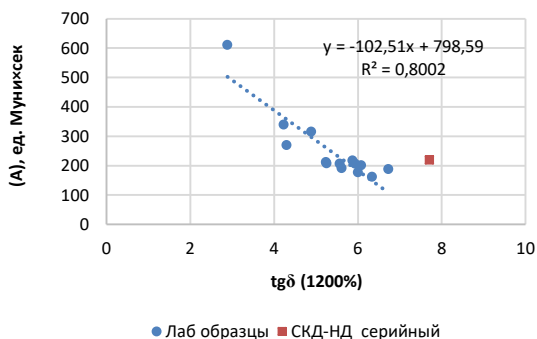


Рисунок 1 - Соотношение между площадью под кривой релаксации каучука и  $\text{tg} \delta$  (1200%) каучука

Образец с высоким содержанием модификатора, у которого, площадь под релаксационной кривой равна 610 ед. Муни и  $\text{tg} \delta$  (1200%) – 2,89, по нашему мнению, характеризуется частичным структурированием. Таким образом, для модифицированных образцов СКД-НД-М установлен диапазон значений показателя  $\text{tg } \delta$  (1200%) от 4 до 7.

Лабораторные модифицированные каучуки испытаны в резиновых смесях, изготовленных по рецептуре ГОСТ Р 54558-2011. Изготовление резиновых смесей осуществляли в резиносмесителе Plasti-Corder Lab-Station фирмы Brabender в камере закрытого типа объемом 300 см<sup>3</sup> в 2 стадии.

При анализе резиновых смесей на основе исследуемых каучуков с различным содержанием модификатора (отношение модификатора к лантаноиду от 1 до 10 ммоль) установлено снижение вязкости по Муни по сравнению с серийным образцом, что обеспечило улучшение их технологичности (рис. 2).

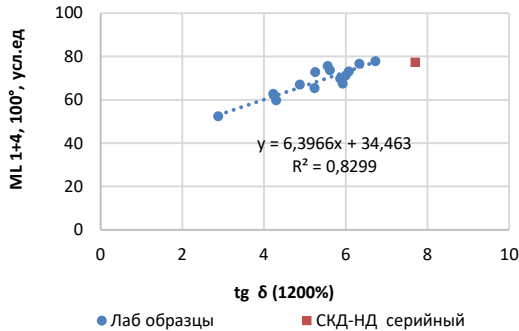


Рисунок 2 - Зависимость вязкости по Муни смеси от  $\text{tg } \delta$  (1200%) каучука

Как известно, современные шины должны характеризоваться низким износом протектора, хорошим сцеплением с дорогой и низким сопротивлением качению, но главное – это обеспечение баланса между этими тремя важнейшими эксплуатационными характеристиками. Как видно из рис. 3, чем сильнее разветвлен полимер, тем выше сопротивление качению, оцененное по показателю  $\text{tg } \delta$  (60°C), снижение которого свидетельствует об улучшении упруго-гистерезисных свойств при повышенной температуре.

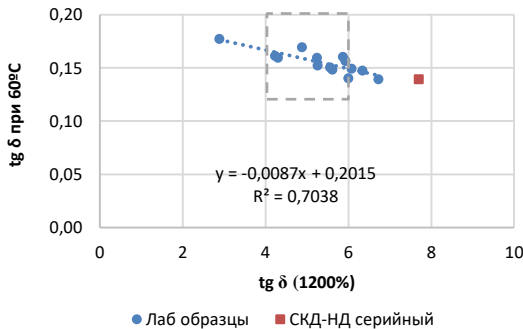


Рисунок 3 - Зависимость показателя  $\text{tg } \delta$  при 60°C резиновой смеси от  $\text{tg } \delta$  (1200%) каучука

Определена область оптимальных значений показателей технологических свойств и упруго-гистерезисных характеристик, соответствующих диапазону показателя  $\text{tg } \delta$  (1200%) от 4 до 6, при котором резиновые смеси, характеризуются по сравнению с образцами сравнения пониженной вязкостью по Муни, хорошими упруго-гистерезисными свойствами при сохранении требуемого уровня физико-механических свойств резин.

***Исследование свойств модифицированных полибутадиенов, полученных в ходе проведения опытно-промышленного выпуска (ОПВ).***

На основании проведенных исследований разработаны рекомендации для проведения ОПВ и осуществлен выпуск на площадке ОАО «Воронежсинтезкаучук» модифицированного полибутадиена СКД-НД-М. Для дальнейших исследований были отобраны образцы из ОПВ разных партий СКД-НД-М1 и СКД-НД-М2 и исследованы их свойства (табл. 1).

Таблица 1 – Параметры микроструктуры и свойства каучуков СКД-НД-М из ОПВ

Наименование показателей	СКД-НД серийный	СКД- НД- М1	СКД- НД- М2
Молекулярно-массовые характеристики:			
$M_n \cdot 10^{-3}$ , а.е.м.	121	115	98
$M_w \cdot 10^{-3}$ , а.е.м.	318	268	240
$M_w/M_n$	2,61	2,33	2,44
Массовая доля 1,4- <i>цис</i> , % масс.	96,9	98,4	97,7
Массовая доля 1,2-звеньев, %	2,7	1,2	1,8
Массовая доля 1,4- <i>транс</i> , %	0,4	0,4	0,5
Вязкость по Муни, ML (1+4) 100 °С	45,2	45,9	42,0
Площадь под релаксационной кривой, А	219	275	217
$\text{tg } \delta$ (1200%, 100°С, 0,1Гц)	8,27	4,49	5,12

Проведены исследования гелеобразования в каучуках СКД-НД и СКД-НД-М двумя независимыми методами: на приборе RPA по программам Strain sweep (1000% при 100°С и частоте деформации 0,1Hz; 450% при 200°С частоте деформации 10 Hz) и методом золь-гель анализа. Так, в модифицированных каучуках СКД-НД-М1 и СКД-НД-М2 содержание микрогеля в исходных образцах в 1,67-1,69 раз больше, чем в серийном СКД-НД, а после старения при 200°С в модифицированных каучуках содержание микрогеля возросло в 1,71-1,77 раз относительно СКД-

НД. В результате золь-гель анализа определено содержание геля в серийном образце 0,8%, а в модифицированном - 1,26%, что указывает на образование сшивок.

Таким образом, экспериментально установлено, что применение модификатора ГЦФАС способствовало формированию микрогелевых образований, которые выступают в роли структурного пластификатора, что способствует улучшению технологичности резиновых смесей.

Методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) определены температуры стеклования, которые составили для СКД - 101,1°C, СКД-НД - 102,0°C, а для СКД-НД-М - 102,8°C.

### ***Исследование протекторных резиновых смесей и вулканизатов, полученных на основе модифицированных полибутADIенов.***

Резиновые смеси изготовлены в резиносмесителе K1 Mk4 Intermix MIXER ф. Farrel в 3 стадии по рецептуре беговой части протектора легковых шин. Установлено, что резиновые смеси на основе каучуков, характеризующихся показателем  $\text{tg } \delta$  (1200%) от 4 до 6 отличаются низкими значениями вязкости по Муни резиновых смесей, равномерным распределением наполнителей в полимерной матрице, что подтверждается низкими значениями эффекта Пейна (табл.2).

Анализ режимов смешения на всех трех стадиях показал, что при изготовлении резиновой смеси на основе модифицированных каучуков снижаются общие затраты на их изготовление на 2-3%, что может обеспечивать экономическую выгоду при неизменном режиме изготовления резин или позволит сократить продолжительность смешения.

Результаты исследования вулканизационных характеристик, полученных на приборе MDR 2000 показали незначительное увеличение времени достижения оптимума вулканизации резиновых смесей на основе СКД-НД-М, но не выходящим за пределы норм.

На основе сопоставительного анализа свойств резиновых смесей и вулканизатов при замене серийного каучука на модифицированный проведена рейтинговая оценка и установлено, что физико-механические и упруго-гистерезисные свойства модифицированных образцов превышают уровень показателей серийного образца (табл. 3).

Таблица 2 – Вязкоупругие свойства резиновых смесей на основе каучуков СКД-НД-М и СКД-НД (рецептура беговой части протектора легковой шины)

Наименование показателя	СКД-НД серия	СКД-НД-М 1	СКД-НД-М 2
Вязкость по Муни, ML (1+4) 100 °С			
<b>1 стадия</b>	143	122	132
<b>2 стадия</b>	88,0	81,9	83,1
<b>3 стадия</b>	70,7	60,1	64,9
Общие энергозатраты, кВт·ч	1,18	1,16	1,15
G' при 1% деформации, кПа	286	216	223
Эффект Пейна $\Delta(G'1\% - G'50\%)$ , кПа	214	147	153
tg $\delta$ 60 °С при 10% деформации	0,144	0,147	0,154

Таблица 3- Сравнительный анализ ключевых свойств протекторных резиновых смесей и вулканизатов на основе исследуемых образцов

Параметры	СКД-НД серия	СКД- НД-М 1	СКД- НД-М 2
Вязкость по Муни ML(1+4) 100°С	100%	114%	108%
RPA 2000: tg $\delta$ при 60 °С		100%	99%
DMA: tg $\delta$ при 60 °С		96%	98%
DMA: tg $\delta$ при 0 °С		104%	103%
Условная прочность при растяжении		102%	101%
Эластичность по отскоку при 23 °С		104%	104%
Эластичность по отскоку при 70 °С		102%	102%
Потеря объема при истирании по Шоппер-Шлобах		97%	105%

Примечание: больше 100% - улучшение; меньше 100% - ухудшение

Коэффициент морозостойкости оценивали по эластическому восстановлению после сжатия ( $K_B$ ). Установлено, что резины на основе СКД-НД-М характеризуются повышенной морозостойкостью, так как коэффициент  $K_B$  составил 0,3-0,4, что выше, чем у серийного СКД-НД. По нашему мнению, это обусловлено тем, что введение модификатора способствовало уменьшению стерических затруднений и снижению подвижности цепей, а также

упорядоченности расположения полимерных цепей относительно плоскости макроцепи с модификатором.

Таким образом, анализ результатов испытаний каучука СКД-НД-М в рецептурах протекторных резин показал целесообразность его использования для улучшения технологичности протекторных резин.

### ***Исследование свойств резиновых смесей и вулканизатов в рецептуре конвейерных лент***

В ходе исследования свойств резиновых смесей и вулканизатов конвейерных лент на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД в соотношении 80:20 масс.ч., проводили замену СКД на СКД-НД, СКД-НД-М1 и СКД-НД-М 2. Установлено снижение вязкости по Муни резиновых смесей для образцов СКД-НД-М по сравнению с СКД и СКД-НД на 11-15% (табл. 4).

Таблица 4- Результаты исследования вязкоупругих свойств резиновых смесей на основе каучуков СКИ-3:СКД=80:20

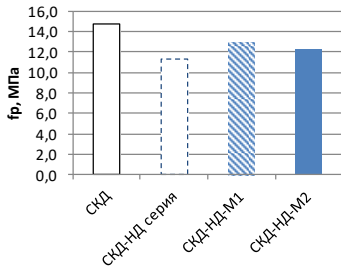
<b>Наименование показателей</b>	<b>СКД</b>	<b>СКД-НД серия</b>	<b>СКД-НД-М1</b>	<b>СКД-НД-М 2</b>
Вязкость по Муни, ML(1+4)100°, ед. Муни				
<b>1 стадия:</b>	51,0	49,5	43,3	45,3
<b>2 стадия:</b>	43,5	41,8	38,2	39,7
Энергозатраты, кВт·ч				
<b>1 стадия:</b>	0,72	0,75	0,72	0,71
<b>2 стадия:</b>	0,23	0,24	0,23	0,23
Общие затраты, кВт·ч	0,95	0,99	0,95	0,94
G' при 1% деформации кПа	268	204	205	211
$\Delta$ (G'1% - G'50%), кПа	235	175	175	178
tg $\delta$ 60 °С при 10% деформации	0,190	0,162	0,165	0,159

Получены сопоставимые значения вулканизационных характеристик на приборе MDR 2000 для всех исследуемых резиновых смесей.

Однако по результатам физико-механических испытаний установлено снижение прочности при растяжении (рис. 4, а) и сопротивления раздиру (рис. 4, б) при использовании СКД и СКД-НД, в том числе модифицированных, но показатели находились в пределах норм контроля.

Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при -45°С для резин на основе СКД-НД-М близок к резинам, изготовленным на основе СКД (рис. 5).

а)



б)

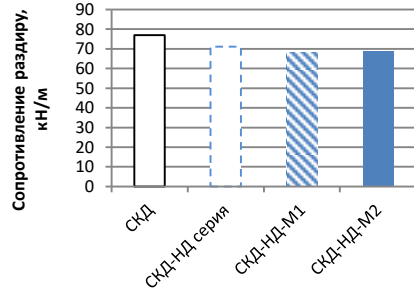


Рисунок 4-Физико-механические показатели резин: а) условная прочность при растяжении, МПа; б) сопротивление раздиру, кН/м

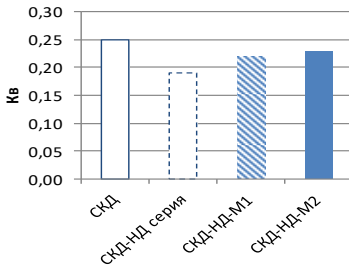


Рисунок 5- Коэффициенты морозостойкости резин при  $-45^{\circ}\text{C}$  на основе каучуков: серийного СКД-НД и СКД-НД-М1, СКД-НД-М2 (рецептура СКИ:СКД= 80:20 масс.ч)

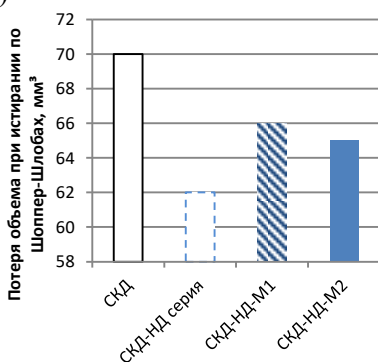
При исследовании свойств резиновых смесей и вулканизатов обкладки конвейерных лент на основе тройной комбинации каучуков СКИ-3, СКС-30 АРКМ 15, СКД в соотношении 33:33:34 масс. ч. проводили замену СКД на СКД-НД или СКД-НД-М. Наблюдали снижение вязкости резиновых смесей после каждой стадии резиносмешения образцов на основе СКД-НД-М (табл. 5). На последней стадии вязкость резиновой смеси СКД-НД-М в сравнении с таковой на основе СКД ниже на 9%, а относительно образца СКД-НД - ниже на 8%. Отмечено снижение энергозатрат на 17% при резиносмешении на первой стадии при использовании модифицированного каучука в сравнении с резиновой смесью на основе СКД.

По результатам физико-механических испытаний установлено, что резины на основе СКД-НД М относительно образцов на основе СКД характеризуются меньшей потерей объема при истирании (рис. 6, а), повышенным сопротивлением раздиру (рис.6, б), что положительно скажется на увеличении срока службы изделий.

Таблица 5 – Результаты исследования вязкоупругих свойств резиновых смесей и вулканизатов

Наименование показателей	СКД	СКД-НД серия	СКД-НД- М1	СКД-НД- М2
Вязкость по Муни, ML(1+4)100°C, ед. Муни				
<b>1 стадия:</b>	76,6	82,9	72,0	73,8
<b>2 стадия:</b>	68,0	69,4	61,3	63,8
Энергозатраты, кВт/ч				
<b>1 стадия:</b>	0,61	0,50	0,48	0,47
<b>2 стадия:</b>	0,20	0,22	0,21	0,20
Общие энергозатраты, кВт/ч	0,81	0,72	0,69	0,67
G' при 1% деформации, кПа	459	467	372	426
$\Delta(G'1\% - G'50\%)$ , кПа	400	407	315	337
tg $\delta$ 60 °С при 10% деформации	0,227	0,207	0,205	0,210

а)



б)

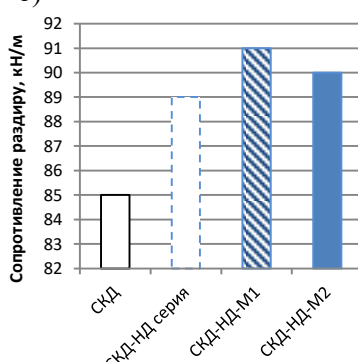


Рисунок 6-Физико-механические показатели резин: а) потеря объема при истирании по Шопер-Шлобах, мм³ б) сопротивление раздиру, кН/м

Коэффициент морозостойкости резин на основе СКД-НД-М находился на уровне образцов, содержащих СКД (рис. 7).

Экспериментально доказано, что в рецептуре конвейерных лент на основе комбинации каучуков СКИ-3: СКД; СКС-30 АРКМ-15 при замене СКД на СКД-НД-М обеспечивается улучшение технологичности резиновой смеси, износостойкости резин.



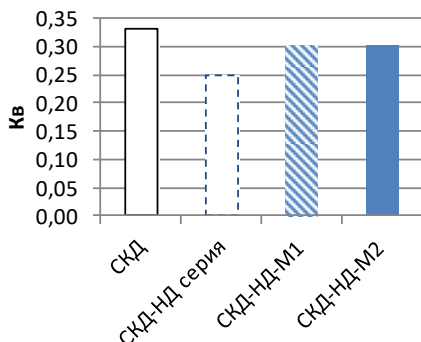


Рисунок 7- Коэффициенты морозостойкости резин при  $-45^{\circ}\text{C}$  на основе каучуков: серийного СКД-НД и СКД-НД-М1, СКД-НД-М2 (рецептура СКИ-3: СКД: СКС-30 АРКМ-15 = 33:33:34 масс. ч.)

Главным недостатком технологии получения каучука СКД на титановой каталитической системе является образование олигомеров бутадиена, представляющие собой токсичные вещества пролонгированного действия. Образование олигомеров бутадиена на неодимовой каталитической системе не происходит поэтому его применение обеспечивает улучшение экологичности как процесса получения, так и процесса использования.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые предложено применение в качестве модификатора бутадиенового каучука, полученного на неодимовой каталитической системе гетероциклического фосфазосоединения для улучшения технологических и эксплуатационных свойств резиновых смесей и резин.
2. При использовании в качестве модификатора гетероциклического соединения получены каучуки, с вязкостью по Муни 40-50 усл.ед, с меньшей полидисперсностью и высоким содержанием 1,4 *cис*-звеньев, характеризующиеся низким значением тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  (1200%), что обусловило снижение вязкости резиновой смеси в рецептуре ГОСТ Р 54558-2011.
3. Установлено, что применение модифицированного каучука со значением  $\text{tg}\delta$  (1200%) равным 4,0-6,0 в высоконаполненных рецептурах на основе комбинации с полиизопреновым и бутадиен-стирольным каучуками при содержании (8-18) масс. % позволило улучшить технологичность резиновых смесей на 8-16% и морозостойкость при обеспечении требуемого уровня физико-механических и упруго-гистерезисных свойств.
4. На основании экспериментальных данных установлено, что использование модифицированного полибутадиена в рецептурах резиновых

смесей способствует снижению энергозатрат процесса смешения на 3- 17 %.

5. Установлено, что применение модификатора ГЦФАС способствовало формированию микрогелевых образований, которые выполнили функции структурных пластификаторов и улучшили перерабатываемость резиновых смесей.

6. Показана возможность замены «титанового» каучука на более экологичный «неодимовый» каучук в рецептуре для обкладки конвейерных лент.

7. Промышленная апробация модифицированного полибутадиена в рецептурах покровных резин на предприятиях по изготовлению шин и РТИ подтвердила целесообразность его использования.

#### **Список основных публикаций по теме диссертации**

##### ***Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК***

1. Ярцева, Т.А. Неодимовый полибутадиен, модифицированный тетрахлоридом олова и тетрахлоридом кремния. Свойства каучука и резин на их основе / Т.А. Ярцева, С.А. Лагунова, А.С. Лынова, А.В.Ткачев// Промышленное производство и использование эластомеров. - 2017. - № 3-4. - С. 45.

2. Золотарев, В.Л. Макроструктура и плато-эластические свойства *цис* -1,4 полибутадиена/В.Л. Золотарев, А.В. Малыгин, Б.А. Марков, Т.А. Ярцева //Промышленное производство и использование эластомеров. - 2011.-№2.- С. 18-20.

3. Золотарев, В.Л. К вопросу о сравнении неодимовых каталитических систем на основе версатага неодима и фосфата неодима в процессе полимеризации бутадиена / В.Л. Золотарев, Б.А. Марков, Т.А. Ярцева/ Промышленное производство и использование эластомеров. -2013. - № 2. - С. 21-23.

4. Джабаров, Г.В Морозостойкий полибутадиен, полученный на неодимовой каталитической системе/ Г.В. Джабаров, А.С. Лынова, Т.А. Ярцева, С.В. Туренко и др. //Каучук и резина. -2019. - № 4.- С.180-185.

5. Ярцева Т.А., Система для модификации неодимовых бутадиеновых каучуков/ Т.А. Ярцева , Г.В. Джабаров , С.В. Лагунова и др.// Каучуки и резина.-2019.-№3.-С. 164-167.

6. Ярцева, Т.А. Использование модифицированного неодимового полибутадиена в рецептуре износостойкой обкладки конвейерных лент /Т.А. Ярцева, О.В. Карманова, Н.А. Михалева, А.В. Ткачев //Вестник ВГУИТ.-2022.-№21 С. 210-214.

7. Заявка на патент- № РСТ/RU2020/000043, № публ. / WO2021154113. Способ получения модифицированных полидиенов / Т.А.. Ярцева, С.А. Лагунова.. А.В. Ткачев; заявитель Публичное акционерное общество «Сибур Холдинг».

##### ***Публикации в сборниках трудов научных конференций***

8. Золотарев, В.Л. Макроструктура и плато-эластические свойства *цис* -1,4 полибутадиена / В.Л. Золотарев, А.В. Малыгин, Б.А. Марков, Т.А. Ярцева //Материалы XVII научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии»,- Москва, 2011,- С35

9. Золотарев, В.Л. О технологических инновациях в промышленности СК в РФ/В.Л. Золотарев, Т.А. Ярцева // II научно-практическая конференция «Каучуки, РТИ, шины: традиции и новации»,- Москва, 2012, -С34.
10. Джабаров, Г.В. Использование синергетического эффекта в полибутадиеновых каучуках/Г.В. Джабаров, Т.А. Ярцева, С.А. Лагунова, Л.А. Бойко, Н.Г. Нафикова, Н.В. Соколова, А.В. Ткачев // Материалы IX всероссийской конференции Каучук и резина традиции и новации,- Москва, 2019.- С 47.
11. Ярцева, Т.А. Модификация неодимового полибутадиена/Т.А. Ярцева, О.В. Карманова. // Материалы «LVII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2018 г.». – Воронеж, 2019.- С. 123.
12. Ярцева, Т.А. Модификация неодимового полибутадиена/Т.А. Ярцева, О.В. Карманова, В.Л. Золотарев.// Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» ПИРХТ-2019. – Воронеж, 2019.- С. 356-357.
13. Ярцева, Т.А. Неодимовый полибутадиен модифицированный тетрахлоридом олова и тетрахлоридом кремния. Свойства каучука и резин на его основе/Т.А. Ярцева, С.А. Лагунова, А.С. Лынова// XXII Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: Сырье, материалы, технологии»,- Москва, 2017.-С 50.
14. Ярцева, Т.А. Модификация неодимового полибутадиена кремний органическими соединениями. Свойства каучука и резин на его основе/Т.А. Ярцева, С.А. Лагунова, А.В. Ткачев// XXII Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: Сырье, материалы, технологии» Москва, 2017.С 50
15. Ярцева, Т.А. Исследование влияния модифицированного полибутадиена на технологические свойства высоконаполненных резин./Т.А. Ярцева, О.В. Карманова// LX научная конференция преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ, Воронеж 2021.

Автор выражает благодарность и признательность сотруднику АО «Воронежсинтезкаучук» кандидату технических наук Ткачеву А.В., сотруднику ООО ПСК «БИОСИНТЕЗ» кандидату технических наук Михалевой Н.А., а также сотруднику ООО «ОБРАКАДЕМНАУКА» кандидату химических наук Золотареву В.Л. за ценные замечания и помощь в интерпретации данных.

Подписано в печать 07.07.2022 г.. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 118.  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет  
инженерных технологий» (ФГБОУ ВО ВГУИТ)  
Отдел оперативной полиграфии  
Адрес университета и отдела оперативной полиграфии  
394036, Воронеж, пр. Революции, 19