



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО“

инж. Васил Рангелов Генадиев

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ПОЛИМЕРНИ СЪСТАВИ ЗА ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ НА ТРАНСПОРТНИ ЛЕНТИ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

по научна специалност

„Технология на каучука и гумата“

Научни ръководители: Проф. д-тн Иван Главчев
Доц. д-р Илия Илиев

Научно жури:

1. Проф. д-тн Евгения Джагарова
2. Проф. д-тн Иван Главчев
3. Доц. д-р Генади Ценков
4. Доц. д-р Пенка Михайлова
5. Доц. д-р Даринка Христова

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 125 страници и съдържа 44 фигури и 41 таблици. Цитирани са 104 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Полимерно инженерство”, състояло се на 10.05.2011 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 03.10.2011 г. от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

*Изказвам голяма благодарност към ръководителите си
проф. д-н. И. Главчев и доц.д-р И.Илиев за напътствията, ценните
съвети, насоките и помощта за изготвянето на Дисертационния ми труд.*

I. УВОД, ЦЕЛ И ЗАДЧИ

Транспортната лента е важен и необходим елемент в редица производства. Трудно бихме си представили минната промишленост без лентовия транспортър. Неговата цена е висока и това изисква продължителност на неговия живот и възможност за възстановяване и ремонтване.

Известни са три метода за възстановяване на транспортните ленти:

- Вулканизация на място с преносима вулканизираща преса.
- Отстраняване на разрушения и залепване на нов протектор.
- Запълване на повреденото място на лентата с подходящ състав.

И трите метода притежават предимства и недостатъци, но първият метод изисква разход на време и енергия, което предопределя по-голямата значимост на следващите два метода. По-специално вторият метод комбинира предимства на първия и третия метод (използване на материал еднакъв с този на разрушения протектор и по-кратко време за възстановяване). Изследване на възможностите за създаване на състави за реализиране на тези два метода представлява определен интерес при разработването на дисертационния труд.

Във връзка с това основната цел на дисертационния труд е да се получат и изследват полимерни състави за възстановяване на повредени транспортни ленти чрез залепване на нов протектор и чрез метода на запълване, като въз основа на това да се определи най-подходящият метод и съответен за него състав.

Основните задачи за постигане на целта са свързани с:

1. Качествен и количествен анализ на подлежаща на възстановяване транспортна лента;

2. Създаване и изследване на лепилни състави и състави за запълване на повредена транспортна лента на основата на епоксидни смоли, полиуретани, акрилати и хлоропренов каучук;

3. Определяне на физико-механичните свойства на създадените състави по отношение на възстановяването на транспортни ленти;

4. Установяване на количествените взаимоотношения на основните компоненти в създадените състави, позволяващи определянето на най-подходящите от тях за възстановяване на повредени транспортни ленти.

II. АНАЛИЗ НА ЛИТЕРАТУРНАТА СПРАВКА

Извършената подробна литературна справка от патентни и непатентни източници за методите за възстановяване на транспортни ленти и за използваните лепилни състави при тези технологии даде възможност да се направят следните изводи:

1. При възстановяване на транспортни ленти най-често се използват методите на залепване и на заливане с подходящи състави.
2. Използваните състави са главно на основа формиращи се в момента на насяне полиуретани, в някои случаи частично модифицирани с епоксидна смола и различни видове каучуци.
3. Не са намерени съобщения за епокси-уретанови състави на основа фенокси смола и диизоцианати, немодифицирани или модифицирани с добавка на течна епоксидна смола, както и на основа високомолекулна епоксидна смола (различна от фенокси смола), модифицирани с различни акрилови полимери.

4. Намерените патентни и други източници не дават възможност за създаване на технологии за заливане и залепване на конкретни транспортни ленти.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

При разработването на дисертационния труд, съгласно поставените цели и задачи, бяха изготвени състави на различна основа, които бяха изследвани чрез химични, физични, физико-механични и инструментални методи, като ИЧ спектроскопия, УВ спектроскопия, ЯМР анализ, ДТА анализ, ДМТА анализ и рентгеноструктурен анализ.

IV. ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

1. КАЧЕСТВЕН И КОЛИЧЕСТВЕН АНАЛИЗ НА ТРАНСПОРТНА ЛЕНТА, ПОДЛЕЖАЩА НА ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ

С оглед поставените цел и задачи на дисертационния труд бе решено да се прецизира стандартна методика, по която да се определи съставът и количествените съотношения между ingredientите на каучукови смеси.

При разработване на методи за анализ на вулканизати по принцип се използва стандартизирана в страната методика с цел да се установят грешките, които се допускат при този вид анализи. Тези резултати може да бъдат използвани за промяна на съществуващите стандартизирани методи.

По описана в експерименталната част (на дисертацията) методика са получени 7 каучукови смеси със състави, дадени съответно в таблици 3 и 4 от дисертационния труд, които са изследвани за съдържание на каучуково вещество, на сажди и на неорганичен остатък и качествено чрез ИЧ

спектроскопия ацетоновите и хлороформните им екстракти и на техните пиролизати.

Данните за анализ на количеството на каучуково вещество по стандартизираната методика, в предварително изготвени изходни състави, са дадени в таблица 1.

Таблица 1. Разлика в количествата на каучуково вещество между аналитично определения и изходния състав на смесите

Номер на състави от таблици 3 и 4	Изходно съдържание на каучуково вещество в съставите, мас. %	Определено по методиката съдържание на каучуково вещество, мас. %	Разлика %
1	61,99	62,48	0,49
2	61,99	59,61	2,38
3	61,99	60,00	1,99
4	61,99	62,43	0,44
5	66,42	64,10	2,32
6	58,63	60,81	2,18
7	52,48	53,71	1,23

Както се вижда от таблица 1, процентната разлика между съдържанието на каучуково вещество в изходните смеси и полученото съдържание в две от смесите е под 0,5%, в две от смесите – под 2% и три от смесите – под 3 %. Това показва, че използваната методика дава задоволителна точност на анализа.

Интересно е да се отбележи, че разликата между въведеното изходно количество каучуково вещество и установената при анализа негова стойност има екстремум при смес със сажди ПМ -50 в поредицата от смеси от 1 до 4. Този факт трябва да бъде обяснен с допълнителни изследвания.

Както се вижда от табл. 1 при смеси 5, 6 и 7 разликите намаляват при повишаване на съдържанието на пълнителя каолин. Като се има предвид, че при повишаване на количеството на пълнителя се намалява процентното съдържание на каучука в изходната смес, може да се постави въпрос дали използваната методика за съдържание на сажди в масата на анализиранияте проби може да се използва и при анализ на смеси с неорганични пълнители.

Съдържанието на сажди, анализирано по стандартната методика, показва по-големи разлики при смеси със сажди ПМ-15 и ПМ 100, като отново се наблюдава зависимост с екстремум. При смеси със сажди ПМ-50 и ПМ - 75 отчетените разлики са по-малки от 0,2 и 0,23%, което е доказателство за точността на методиката. Данните са дадени в таблица 2.

Таблица 2. Сравнение между съдържанието на сажди в изходните смеси и опитното определяне на съдържание на сажди в смесите.

Номер на състави от таблица 3	Изходно съдържание на сажди, мас. %	Опитно получено съдържание на сажди, мас. %	Разлика, %
1./ПМ-15/	30,99	26,53	4,46
2./ПМ-50/	30,99	31,22	0,23
3./ПМ-75/	30,99	31,20	0,20
4./ПМ-100/	30,99	34,52	3,53

За да се обяснат наблюдаваните разлики, особено при смеси със сажди ПМ-15 и ПМ-50, бяха проведени изследвания за влиянието върху

използваните сажди на времето на нагриване при 800°C. Данните са дадени в таблица 3.

Таблица 3. Определяне на процента на изгарянето на саждите в зависимост от времето на нагриване.

Време на нагриване, минути	ПМ-15, мас. %	ПМ-50, мас. %	ПМ-75, мас. %	ПМ-100, мас. %
20	60,19	78,00	61,20	20,98
40	75,80	81,4	79,80	69,13
60	94,00	94,6	94,05	92,5
80	100,0	100,0	100,0	100,0

Както се вижда от таблицата всички сажди изгарят напълно едва при 80 минути нагриване при 800°C. Този факт поставя въпроса за промяна на времето на накаливане на пробите. Непълното изгаряне на саждите е наблюдавано и визуално, тъй като някои от изследваните проби имаха сив цвят.

Последният компонент, който се анализира съгласно стандарта, са неорганичните добавки. Получените резултати са дадени в таблица 4.

Таблица 4. Сравнение между съдържанието на неорганичен остатък в изходните смеси и опитното определяне на съдържание на неорганичен остатък в смесите.

Номер на състави от таблици 3 и 4	Изходен състав мас.%	Получен състав мас.%	Разлика %
1	4,02	7,86	3,86
2	4,02	9,17	5,15
3	4,02	9,80	5,78
4	4,02	3,05	0,97
5	28,00	36,90	8,90
6	35,18	39,19	4,01
7	47,23	46,29	0,94

Както се вижда от таблица 4, при смеси от 1 до 4 се наблюдава зависимост на разликата (приета като грешка от анализа), минаваща през максимум при смес № 3. В таблица 3 е отбелязано, че част от саждите не изгарят за времето от 20 минути, както е по стандартна методика. Освен това, както се вижда от таблица 2, процентната грешка при определяне на съдържанието на сажди не е еднозначна, нито пропорционална на свободната повърхност на саждите. Ето защо е необходимо да се потърси адекватно обяснение за наблюдаваните разлики при смеси от 1 до 4, отбелязани в таблица 4. Ясно се вижда обаче, че при повишаване на съдържанието на неорганичния ингредиент в смеси 5, 6 и 7 процентът на грешката при анализа намалява. Това ни дава основание да препоръчаме при анализ на състави само с неорганични пълнители да се увеличи количеството на изследваната проба.

Определяне на вида на ingredientите

По стандартните методики видът на ingredientите може да бъде определен с помощта на инструментални методи - инфрачервена спектроскопия и рентгеноструктурен анализ. При изследванията, освен тези два метода, е използван и ултравиолетов спектрален анализ.

По описаната в опитната част методика са анализирани чрез инфрачервена спектроскопия ацетоновите и хлороформените екстракти, както и пиролизатите на пробите. Получените спектри са дадени в приложението (1 - 5).

На фиг.1 в приложението е показан ИЧ спектър на един от серията вулканизати с различни видове сажди (проби 1, 2, 3 и 4). Като се вижда, в спектъра има ивици за -NH- или -NH_2 групи при 3340 cm^{-1} , силен максимум при 2970 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} и 740 cm^{-1} за -CH_2 групи, характерен максимум за ароматни структури в интервала $1900 - 1800\text{ cm}^{-1}$, $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ и за -C=O групи при 1705 cm^{-1} . В интервалите между описаните по-горе ивици се забелязват много максимуми. Това показва, че ацетоновият екстракт представлява смес от няколко индивидуални съединения. Известно е, че в използваните органични киселини, освен дълга въглеродородна верига, има и карбоксилни групи. Липсата на адсорбция при 3500 cm^{-1} показва, че вероятно е протекло взаимодействие между монокарбоновата киселина и ZnO . Характерните максимуми за -NH_2 и -NH- групи и ароматни ядра показват наличие на стабилизатор 4010 NA или Неозон Д. Останалите спектри са аналогични с известни разлики в интензивността на максимумите. В някои от тях се наблюдава ивица при 2340 cm^{-1} , която по всяка вероятност се дължи на юстировката на апарата. Известно е, че в тази област поглъщат само -CO_2 групата и нитрилната група.

На фигура 2 от приложението е даден ИЧ спектър на ацетонов екстракт на вулканизат от една от смесите с каолин. В този спектър отново има характерните ивици за групите, цитирани по-напред, само че интензитетът на отделните ивици е по-различен от тези на фигура 3. Това показва, че има разлики в състава на ingredientите, които са били екстрахирани с ацетон.

На фигура 3 от приложението е показан ИЧ спектър на хлороформен екстракт от проба 2 (табл. 3 от дисертацията). В този спектър има силна адсорбция за -CH_2 групи при 2970 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , адсорбция при 1710 cm^{-1} за -C=O групи, както и няколко адсорбционни ивици, които не може да бъдат идентифицирани. Това показва, че част от използваната карбонова киселина, както и част от невулканизирания каучук са екстрахирани с хлороформа.

От направените изследвания с инфрачервена спектроскопия на ацетоновите и хлороформените екстракти се вижда, че може да бъдат получени само ориентировъчни данни за вида на използваните ingredientи.

По описаната в опитната част на дисертацията методика е направена пиролиза на част от изследваните проби след ацетонова и хлороформена екстракция, докато другата част бе използвана за определяне на количеството на сажди и неорганичен пълнител. Получените спектри са дадени на фиг. 4 (характерът на спектъра е аналогичен на спектрите на проби 1, 2, 3, и 4). Характерните ивици за -CH_2 - групи и за ароматно ядро дават основание да се определи видът на каучука.

- *Бутадиен-стиренов съполимер*

Както е известно, в спектъра на хлоропреновите каучуци има характерна абсорбция при $820\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ за връзки --C--Cl . Такава абсорбция липсва в спектъра на бутадиен-стиреновия каучук, но е силно изразена в спектъра, направен за определяне на вида на каучуково вещество при проби 5, 6 и 7. Както се вижда от фиг. 4, има два средни по стойност максимуми при 815 и 878 cm^{-1} . Това ни дава основание да твърдим, че използваният каучук е бутадиен-стиренов.

- *Хлоропренов каучук*

Наличието на силен максимум при 1715 cm^{-1} (фиг.10) ни дава основание да предположим, че използваният каучук е съхраняван продължително време и са протекли процеси на окислително стареене до получаване на карбонилни групи. С малки изключения спектърът е идентичен с публикувания в литературата спектър. Може да се отбележи като факт, че в цитираната литература при каучуци ивиците --C--Cl са синглетни, докато в получения от нас спектър ивицата при 878 cm^{-1} има триплетен характер. Известно е, че при полимерите, поради ограничената ротация около C--C връзките, се получават дефинирани синглети за отделните връзки и групи. При олигомерите е възможно да се получи разцепване на някои от тези ивици до получаване на дублети, триплети и мултиплети, които според някои автори показват възможността за образуване на конформери. Наблюдаваните разлики в спектрите на изследваните пиролизати на проби 5, 6 и 7 предполагат по-нататъшни изследвания за установяване на причината за разцепването на ивицата при 878 cm^{-1} , както и за изследване на други ивици за връзки --C--Cl под 400 cm^{-1} .

Въз основа на поставените цели и задачи и на получените резултати от направените изследвания на изготвени от нас вулканизати бе направен качествен и количествен анализ на протекторен слой на образци от

подлежаща на възстановяване транспортна лента. Получените резултати за количеството и вида на използваните ингредиенты в тези образци са сравнени с действителния състав на рецептура за получаване на протекторен слой, еднакъв с този анализираната от нас използвана транспортна лента. Грешката при определяне на вида и съдържанието на ingredientите на протекторния слой на образците от изследваната използвана лента, в сравнение със стойностите на ingredientите в рецептурата за получаване на протекторен слой, се оказва около 1 %.

2. ПОЛИМЕРНИ КОМПОЗИТИ ЗА ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ НА ТРАНСПОРТНИ ЛЕНТИ

В последните години особен интерес представлява получаването на полимерни композити на базата на хибридни полимерни матрици. При тях става въпрос не просто за смес на свързващи вещества, а за система, при която в хода на втвърдяването в повечето случаи протича процес на микрофазово разделяне с възникване на макрохетерогенна структура в самата матрица. Това води до поява на специфични комплексни свойства, които са резултат от различие на области, плътност, механични свойства, различни вътрешни фазови граници и други.

С оглед на тези теоретични предпоставки за нас представляваше интерес изследване на възможността за получаване на хибридна полимерна матрица от полиуретан и епоксиден олигомер.

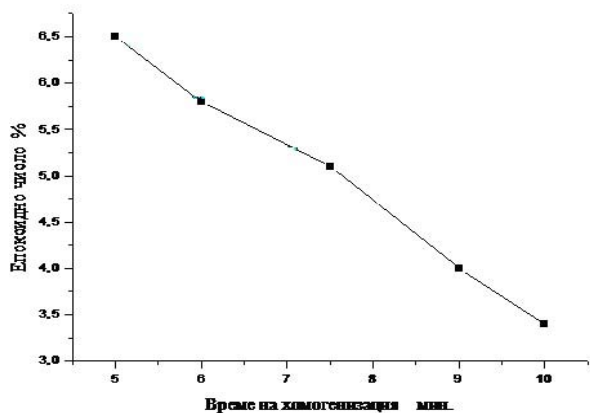
За тази цел са изследвани състави от полиуретан на основата на фенокси-смола и различни видове изоцианати, но с оглед на получените резултати при изследване на физико-механичните показатели на покрития от тях върху метална пластина и адхезия към гума за най-подходяща комбинация бе избран съставът сДФМДИ.

При получаването на полиуретана с ДФМДИ с теоретично изчислени количества на взаимодействащи компоненти бе установено чрез химичен и физичен анализ тяхното пълно изразходване в крайния продукт.

Таблица 5. Характеристика на омрежения полиуретан.

Параметър	Хидроксилно число, %	Съдържание на азот, %	Степен на втвърдяване, %
Полиуретан	0	2,57	90,11

Към така получавания полиуретан бе добавяна течна епоксидна смола в различни количества (10, 20 и 30 мас.ч.). Прибавянето на епоксидната смола бе извършвано преди започване на гелообразуването при полиуретана. Установено е, че времето времето, при което е прибавяна епоксидната смола след първоначалното хомогенизиране на компонентите на формирация се полиуретан, влияе на стойността на епоксидното число на екстракта, получен при определяне на степента на втвърдяване на композита.



Фигура 1. Изменение на епоксидното число в зависимост от времето на прибавяне на епоксидна смола.

Вероятно омрежването на формирания се епокси-уретанов олигомер протича по следния механизъм:

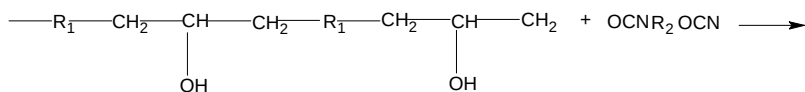


схема 1

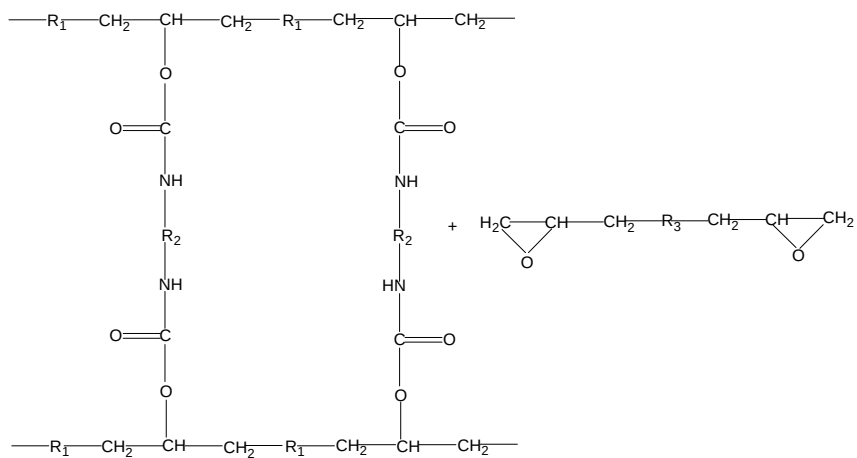


схема 2

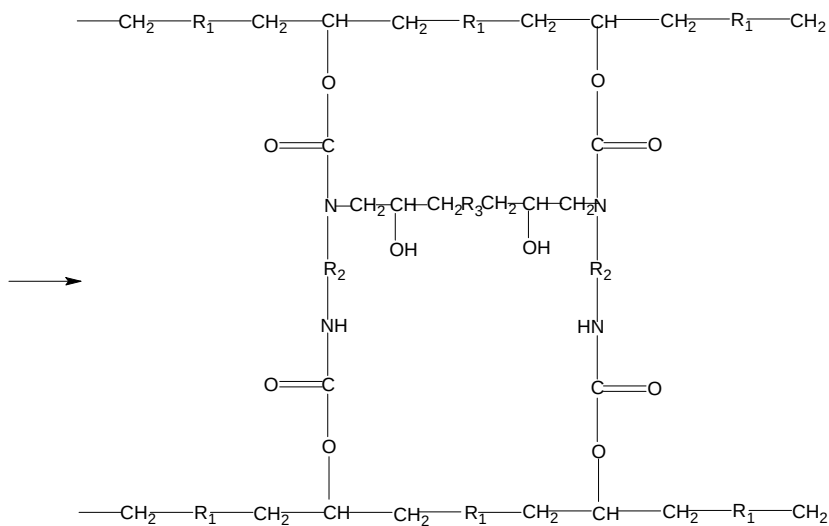
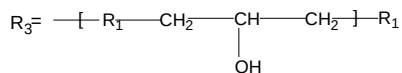
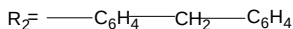
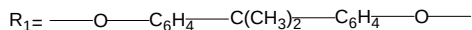
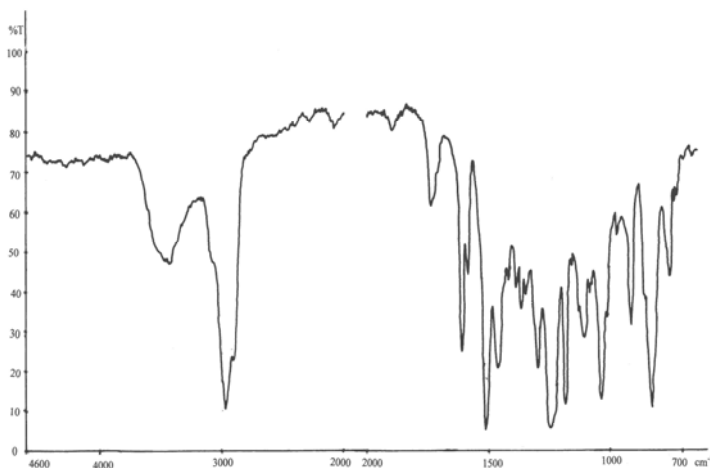


схема 3

където:



Полученият епокси-уретанов продукт бе характеризиран с ИЧ-спектроскопия. От спектъра се вижда, че характерните ивици за епоксидната група (840, 916, 1250 cm^{-1}) не се забелязват, което дава основание да се твърди, че те са реагирали. Забелязват се обаче ивици на поглъщане при 3200 cm^{-1} , характерни за имино - групи. Това подсказва, че не всички имино групи от формирания се полиуретан са реагирали с епоксидните групи. С оглед допълнително изясняване на механизма и структурата на получения продукт бе направен инфрачервен спектър и на ацетоновия екстракт от определяне на степента му на втвърдяване (фиг.2). Тук се забелязват характерните ивици за епоксидната група, което показва, че не цялото количество епоксидна смола е реагирало. Това се потвърждава и от получените резултатите за епоксидните числа на екстрактите (фиг. 8). Интересно е, че и тук е налице ивица, характерна за имино-група. Вероятно това се дължи на наличие във втвърдения продукт на нискомолекулни линейни разтворими олигомери от взаимодействие на епоксидна смола с диизоцианата.



Фигура 2. Инфрачервен спектър на ацетоновия извлек на епокси-уретанановия композит от екстракция.

Получените композитни продукти бяха охарактеризирани с ДТА, като резултатите са показани в табл. 5.

Таблица 5. ДТА анализи (активираща енергия, порядък на процеса на деструкция и термични индекси) на образци от изходния полиуретан и от епокси-уретановия композит (при прибавени 10 мас. ч. Ес)

	E_A kJ/mol	n	ТЕРМИЧНИ ИНДЕКСИ, %								
			100°	150°	200°	250°	300°	350°	400°	450°	500°
			С	С	С	С	С	С	С	С	С
ПУ	6,57	0.36	9.06	12.5	17.9	20.9	21.9	22.9	32,2	68,0	100
ПУ+Ес	7,30	0.11	1.8	3.5	5.3	8.0	10.8	17.8	30,9	55.0	82.3

Забелязва се, че епокси-уретановият състав не деструктира напълно при 500° С, което показва, че прибавянето на епоксидна смола води до повишаване на термоустойчивостта на полимерния композит, вероятно поради образуването на полу-взаимнопроникваща полимерна мрежа. Освен това активиращата енергия на процеса на деструкция при чистия полиуретан е по-ниска. И при двата състава може да се каже, че температурата на полуразпадане е между 400 и 450° С, като там се наблюдава скокообразно нарастване на процента на деструкция.

Получените зависимости от ДМТА- анализите показват очаквано, че с увеличаване на количеството на епоксидната смола температурата на встъкляване се повишава (табл. 6).

Бяха снети и кривите напрежение- деформация, от които бяха изчислени модулът на еластичност и относителната деформацията при натиск (табл.6).

Таблица 6. Температура на встъкляване, относителна деформация и модул на еластичност на изследваните композити.

Количество епоксидна смола, мас.ч.	Температура на Встъкляване, ° С	Относителна деформация, %	Модул на еластичност, N/mm
0	3.3	10.1	13.12
10	9.8	13.0	8.05
20	12.7	11.9	7.69
30	25.0	9.9	9.88

Изследвани бяха физико-механичните свойства на получените композити като покрития върху метални пластини. Резултатите, отразени в табл. 7, показват максимални параметри за всички състави, като

единствено разлика се наблюдава в степента на втвърдяване. Най-висока стойност на този показател има изходният полиуретан, което потвърждава и установената най-голяма плътност на мрежата при този състав.

Таблица 7. Физико-механични свойства на покрития от изследваните полимерни композити.

Количество ЕС, мас.ч.	Адхезия Б	Еластичност на огъване мм	Удароустойчивост см	Степен на втвърдяване %
0	1	1	50	90.11
10	1	1	50	88.7
20	1	1	50	88.11
30	1	1	50	87.44

Определени бяха и якостните свойства на изследваните материали, като бяха изработени стандартни опитни образци (лопатки). Най-висока якост на опън има съставът, съдържащ 10 мас.ч. епоксидна смола. Прави впечатление, че изходният полиуретан има по-ниска якост на опън само от състава с 10 мас.ч. епоксидна смола. Най-високи стойности на относителното и остатъчното удължение се получават отново при полимерния композит, съдържащ 10 мас.ч. епоксидна смола, докато другите състави са с почти еднакви показатели.

Таблица 8. Физико-механчни показатели на изследваните образци.

Състав (съд. на ЕС, мас.ч.)	Якост на опън, МПа	Относително удължение, %	Остатъчно удължение, %	Твърдост по Шор А
0	4,8	50	15	90
10	6,8	65	20	89
20	4,6	50	10	81
30	4,3	50	10	79

По разработена в дисертацията методика бяха определени количеството и съставът на ingredientите, използвани за получаването на протекторен слой на транспортни ленти. В зависимост от получените резултати бе направена каучукова смес, която бе вулканизирана и залепена на метален образец .

Върху така изработените опитни образци бе определена адхезията на изследваните полимерни състави към вулканизати, които може да бъдат използвани за получаване на протектор на транспортна лента. Бяха проведени две серии опити, като при първата гумата на образците бе само механично третирана. При втората серия, освен механично, гумата бе третирана и с трихлоризоцианурова киселина. Хлорирането на общата повърхност с трихлоризоцианурова киселина води до нарастване на адхезията между синтетични каучуци (например -бутадиенстиренов каучук) и полиуретанови и епоксидни адхезиви. Третирането на каучуковата повърхност с трихлоризоцианурова киселина е била обект на много изследвания и е установено, че се формират C-Cl и C-O полярни групи и едновременно се увеличава повърхностната енергия и се отстраняват антиадхезионните компоненти от каучуковата повърхност.

Получените резултати (табл. 9) показват, че най-високи якостни свойства на лепилния слой се получават при състава, съдържащ 10 мас.ч. епоксидна смола. Освен това при всички състави се наблюдава нарастване на адхезията при третиране с трихлоризоциануровата киселина. Прави впечатление, че най- ниски стойности се получават при изходния полиуретан. Това показва, че епоксидната смола, добавена за получаването на епокси-уретановите състави, изпълнява ролята на адхезионен промотор.

Таблица 9. Адхезията към гума на изследваните състави.

Количество ЕС Вид повърхност	0 мас.ч. ЕС МПа	10 мас.ч. ЕС МПа	20 мас.ч.ЕС МПа	30 мас.ч. ЕС МПа
Третирана повърхност	3,6	6,2	6,0	4,4
Нетретирана повърхност	2,0	3,7	3,1	2,9

От резултати за якостта на опън на протекторния слой на транспортна лента, използвана в мини „Марица - Изток” (8 МПа) и от получените резултати в предната таблица може да се направи съпоставка, че съставът, съдържащ 10 мас.ч. епоксидна смола, има якост на лепилния слой малко над 75 % от якостта на протекторния слой.

3. ЕПОКСИ-АКРИЛАТ-УРЕТАНОВИ ПОЛИМЕРНИ КОМПОЗИТИ ЗА ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ НА ТРАНСПОРТНИ ЛЕНТИ

Вторият вид адхезиви за възстановяване на транспортни ленти, които изследвахме, са на база на епокси – акрилат - уретанови състави. За целта бяха синтезирани два типа съполимери, едните получени в блок, а другите - в разтвор. На съполимерите, получени в разтвор, бе изследвана степента на превръщане във времето, като бе установено, че увеличаването на

количеството на ММА в съмономерната смес довежда до намаляване на степента на превръщане.

След съполимеризациите бяха определени молекулните маси на получените съполимери. Както е известно, при провеждане на полимеризацията в блок се получават полимери с по-високи молекулни маси в сравнение с получените в разтвор. С проведените изследвания се целеше да се установи дали съполимерите БА/ММА са подходящ компонент в епокси-уретанови композити за възтановяване на транспортни ленти. Резултатите са представени в таблица 10.

Таблица 10. Молекулни маси на получените съполимери.

Съполимер/ молно съотношение на БА/ММА	Мм на съполимерите получени в разтвор, Da	Мм на съполимерите получени в блок, Da
2:1	83000	234000
1:1	84000	236000
1:2	88000	240000

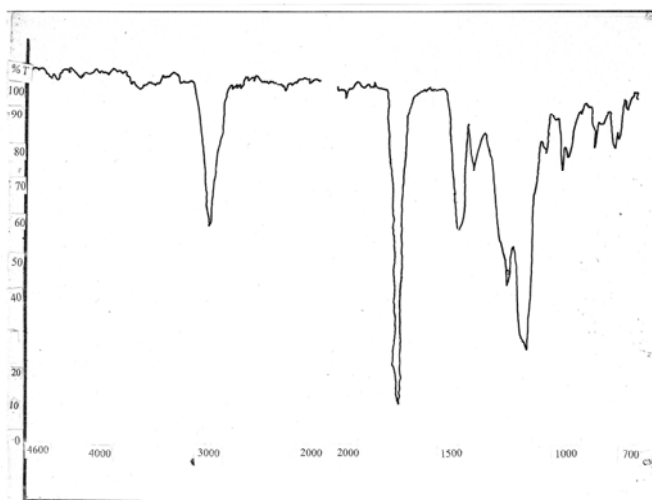
Както се вижда молното съотношение не влияе съществено върху стойностите на молекулните маси. Увеличаването на ММА води до слабо повишаване на Мм.

Получените съполимери бяха охарактеризирани с ИЧ-спектроскопия и Н-ЯМР спектроскопия (фиг. от 3 до 14).

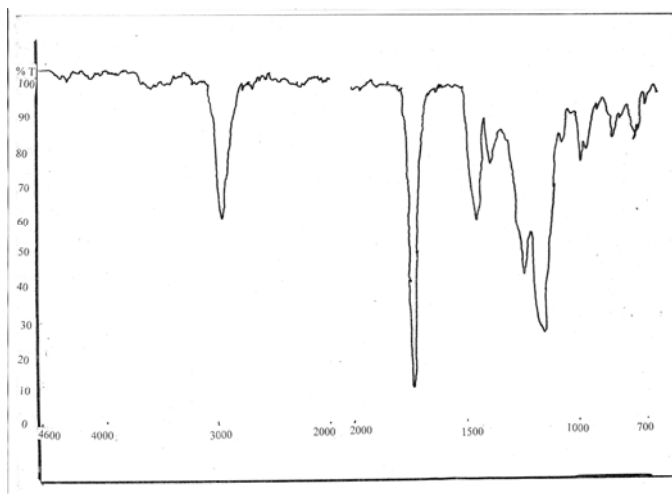
В ИЧ-спектрите на всички съполимери се забелязва характерната ивица при 1730 cm^{-1} за CO - групата от естерната група на акриловите естери, а също така и ивиците за естерната група в интервала между $1150 - 1250\text{ cm}^{-1}$. Особено характерна е ивицата на поглъщане 1172 cm^{-1} . В интервала $1370 - 1450\text{ cm}^{-1}$ ивиците са свързани с деформационни трептения на метиловите групи от въглеродородните заместители. По-

голямото разцепване на тези ивици в спектъра на съполимера БА/ММК 1:2 е свързано с метиловите групи на ММК. Наличието на рамо при 943 cm^{-1} в спектъра на съполимера БА/ММК 2:1, което не е изявено в другите спектри, е показателно за увеличеното съдържание на БА. По-интензивната ивица при 988 cm^{-1} в спектъра на БА/ММК 1:2 пък показва увеличеното съдържание на ММК в съполимера.

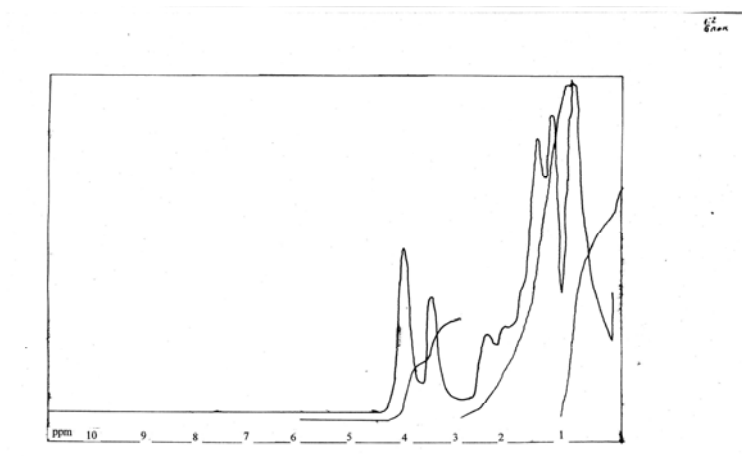
Спектрите от ^1H ЯМР също показват увеличено съдържание на съответния мономер в съполимера в зависимост от изходния състав на мономерната смес. Съгласно цитирания в литературата спекٹر на съполимер на ММК/БА отместването при 1,18 ppm е характерно за наличие повече на звена от ММК, а отместването при 4 ppm се свързва с увеличено съдържание на звена от БА (отместване за $-\text{OCH}_2-$).



Фигура 3. ИЧС на БА/ММК 1:2 блок съполимери



Фигура 4. ИЧС на БА/ММК 2:1 блок съполимери.



Фигура № 6 ^1H - ЯМР спектър на блок съполимери БА/ММК 1:2

С оглед на поставените цел и задачи получените съполимери бяха въвеждани в епокси-уретанова система. Полученият полимерен композит е на основата на епоксидна смола Epicot 1009 и дифенилметан диизоцианат. Съотношението между двата компонента бе изчислено теоретично, така, че ОН групите от епоксидната смола да се свържат с $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ от изоцианата. Съставите на тази основа са представени в таблица 6 от експерименталната част.

От полимерните композити бяха получени покрития, на които бяха определени физико-механичните им свойства. Установено е, че съставите, включващи съполимери, получени в блок, имат по-добра удароустойчивост, еластичността на огъване и адхезията, което се дължи на по-високата молекула маса на съполимерите, използвани в тези състави.

С оглед на изследване на възможността за използване на епокси-уретановите композити като адхезиви за възстановяване на транспортни ленти бе определена и адхезията към гума, като залепването бе извършвано по два начина – челно (по описаната вече методика и третиране на гумената повърхност с трихлоризоцианурова киселина) и с припокриване (якост на срязване). Резултатите са представени в следващата таблица 11.

Таблица 11. Адхезия към гума на изследваните полимерни композити и лепилата за сравнение.

Състав №	Адхезия при челно залепване, МПа	Якост на срязване на лепилния слой, чрез припокриване, МПа
1	1,5	0,5
2	4,9	1,8
3	3,3	1,4
4	3,0	1,1
5	3,1	1,3
6	2,5	0,9
7	2,3	0,8
8	1,9	0,8
9	5,0	2,8

Гумените образци, които са използвани, са направени от смес за протектор на транспортна лента. За сравнение в таблиците са дадени характеристиките на слепване с лепила на “LOCTITE” и “ХЕЛМЕТЕКС” (съответно номер 8 и 9 в таблица 11).

От получените резултати се вижда, че съставите, съдържащи съполимери с по-висока молекулна маса, имат по-добри адхезионни свойства. Забелязва се също, че увеличаването на количеството на ММА в изходните смеси води до намаляване на адхезията. Също така се вижда, че се получават по-добри стойности и от каучуково лепило “ХЕЛМЕТЕКС”, като за състава с най-висока адхезия към гума може да се каже, че нарастването е близо 150%.

По отношение на цианакрилатното лепило на LOCTITE се забелязва, че за същия състав (2) се получават почти равни стойности, като за

изследвания полимерен композит намаляването в резултата е около 2 %. Тук трябва да се отбележи, че цианакрилатните лепила хидролизират и се намалява тяхната ефективност, докато изследваните от нас адхезиви не хидролизират.

4. АДХЕЗИВИ НА ОСНОВА НА ХЛОРОПРЕНОВ КАУЧУК ЗА ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ НА ТРАНСПОРТНИ ЛЕНТИ

С оглед на направената литературна справка, третият тип адхезиви за възстановяване на транспортни ленти са на основата на хлоропренов каучук (Baugren 321-1 и Baugren 321-2), трифенилметан триизоцианат (Desmodur RE) и получените лабораторно акрилатни съполимери в блок (таблица 7 от експерименталната част). Двата вида хлоропренови каучуци се различават по молекулната си маса, като при Baugren 321-2 тя е по-висока.

Определени са физико - механичните показатели на покрития, изготвени на основата на изследваните състави, несъдържащи изоцианат.

Установено е, че изследваните покрития имат високи стойности по отношение на адхезия, удароустойчивост и еластичност на огъване. От стойностите за твърдостта с махален прибор се констатира, че при съставите и с двата вида хлоропренов каучук покритията с най-високо съдържание на БА (№ 3 и 6) имат най-ниски показатели.

Същите изследвания бяха направени и на покрития, получени от съставите, съдържащи и трифенилметан триизоцианат.

От тях бе установено, че покритията на основа на съставите с най-високо съдържание на БА имат най-ниска относителна твърдост, макар това да е изразено в по-малка степен. По отношение на другите показатели отново се получават високи стойности за всички състави.

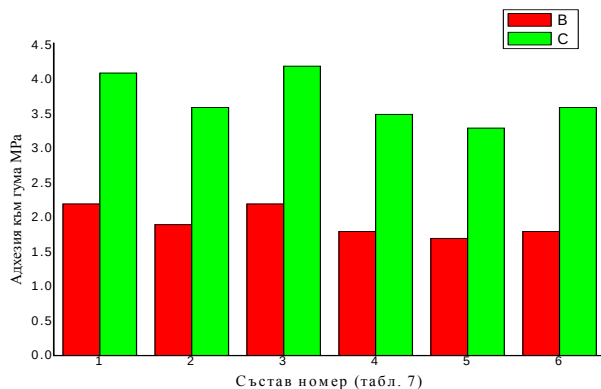
На образци от изследваните състави бяха определени и якостни показатели. От резултатите, получени за състави 1-6 (без въведен

изоцианат) се вижда, че съставите с максимално количество ММК имат най-високи якост на опън. По отношение на относителното удължение най-високи стойности имат съставите, съдържащи БА/ММК в съотношение 1:1 мола. Трябва да се отбележи, че съставите, съдържащи Ваурген 321-1 (с по-ниска молекулна маса), имат по-голяма якост на опън от съставите, съдържащи Ваурген 321-2.

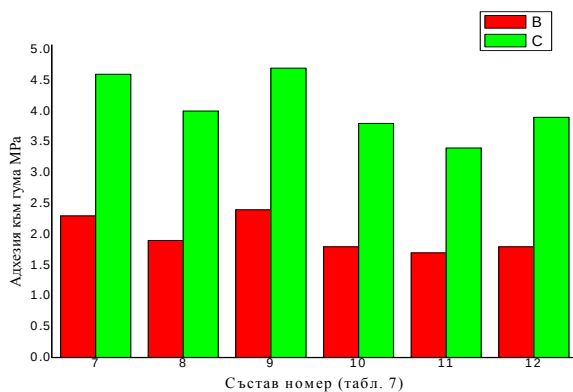
Определени бяха и якостни показатели на състави 7-12, съдържащи трифенилметан триизоцианат. Установено е, че якостта на опън на съставите, съдържащи изоцианат, е по-ниска от съставите, несъдържащи изоцианат. Най-високи стойности показват образци от състава на основата на Ваурген 321 -1 с БА/ММК в съотношение 2:1 мола.

Изследвана бе и адхезията към гума на различните състави, като бяха проведени две серии опити. В първата серия гумените образци бяха третираны механично и чрез трихлороизоцианурова киселина (ТХИЦК), а във втората серия образците бяха третираны само механично.

Резултатите са представени на фигура 15 и 16, съответно за състави 1- 6 и 7-12.



Фигура 15. Адхезия към гума на съставите, несъдържащи изоцианат (1-6 от табл. 7). В – нетретирана повърхност с ТХИЦК; С – третирана повърхност ТХИЦК.



Фигура 16. Адхезия към гума на съставите, съдържащи изоцианат (7-12 от табл. 7) В – нетретирана повърхност с ТХИЦК; С – третирана повърхност ТХИЦК.

Резултатите показват приблизително равни стойности по този показател, като най-високи те са за съставите на основата на Вауреп 321-1,

съдържащи БА/ММК в съотношение 2:1 мола. Третирането на гумените образци с трихлоризоцианурова киселина води до нарастване на адхезията почти два пъти.

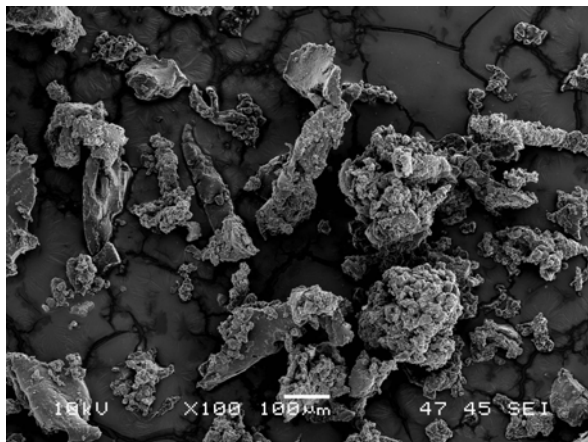
5. ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ НА ТРАНСПОРТНИ ЛЕНТИ ЧРЕЗ МЕТОДА НА ЗАЛИВАНЕ

В практиката все повече се налага използването на отпаден каучуков регенерат, смлян на гранули (каучукови мленки). Само в САЩ отпадъкът, получен от автомобилни гуми, надвишава 250 милиона тона. Това налага редица изследвания и експерименти за търсене на тяхното приложение и употреба. Търсенето на начини за приложението им включва различни области, като една от тях е свързана с целите и задачите на дисертационния труд с използването им в трислоен състав, като оригинален начин за възстановяване на транспортни ленти по метода на заливането. Най-долният и най-горният слой на този трислоен композит са от изследвания вече състав на фенокси-смола, дифенилметан диизоцианат и течна епоксидна смола, показал най-добри качества в сравнение с други състави, изследвани в дисертацията. Средният слой е от каучукови мленки с различен вид свързващо вещество.

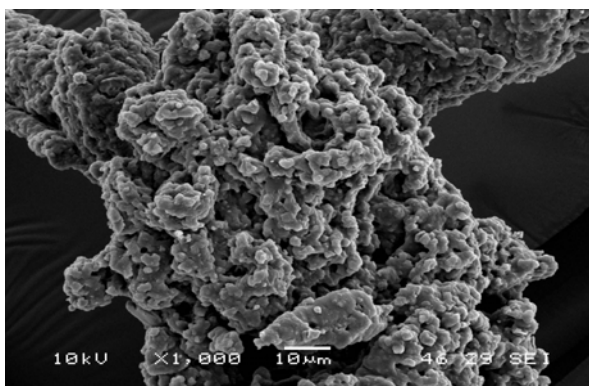
Всички използвани свързващи вещества бяха напълвани с различни количества мленки от три отделни фракции, обособени според размера на частиците им. Отделните фракции на мленките бяха охарактеризирани със СЕМ и ситов анализ.

Направените снимки от СЕМ са представени на фигури 17 и 18. От тях се установява, че повърхността на мленките е рехава, което може би се

дължи на усилващия ефект на пълнителя и на нееднородността на вулканизационната мрежа.



Фигура 17. СЕМ на мленки



Фигура 18. СЕМ на мленка

Определено бе съдържанието на влага в мленките и съдържанието на активни групи (например амидни групи), които биха могли да реагират с изоцианат при смесването им с формирация се полиуретан. Получените стойности за определените съдържания са пренебрежимо малки и не биха оказали влияние.

Използването на различни видове свързващо вещество е направено с цел да се определи най – подходящ състав. Използвани бяха, както изследваните до този момент състави, така и търговски продукт на фирмата BAYER - “Desmodur E 22”.

С оглед на получените резултати бе решено в трислойния материал свързващото вещество за мленките в средния слой да бъде фирменият материал на BAYER (“Desmodur E 22”) на основа на дифенилметан диизоцианат, като за горен и долен слой в трислойния композит от сандвичов тип е използван състав на основата на фенокси-смола, дифенилметан диизоцианат и течна епоксидна смола (10 м.ч.). Определянето на фирмения материал на BAYER като най подходящ среден слой е установено при сравнение на стойностите на адхезията към гума и якостта на опън със стойностите на същите показатели на други състави, описани в дисертацията. Третирането на каучуковите мленки с ТХИЦК води до нарастване на якостта на опън на полимерния композит от “Desmodur E 22” и каучукови мленки, използван като най-подходящ среден слой.

Таблица 12. Адхезия към гума и якост на опън на състава от каучукови мленки и трифенилметан триизоцианат.

Вид повърхност	Адхезия към гума МПа	Якост на опън Мпа
Третирана повърхност	5.8	1.5
Нетретирана повърхност	2.3	0.75

Съотношението на мленките към свързващото вещество е 10:1. При по- ниски съотношения на мленките към свързващото вещество се получават по-добри якостни показатели, но в случая изследванията са

проведени с препоръчаното от фирмата-производител съотношение, което вероятно е продиктувано от икономически съображения.

V. ИЗВОДИ

1. Разработен е системен ход за качествен и количествен анализ на вулканизати с непознат състав. Въз основа на това е прецизирана по отношение на точността стандартна методика за определяне на количествените съотношения между ingredientите на каучукови смеси, при което е установено, че видът на сажите не може да се определи.

2. От проведените изследвания на свойствата и изпитванията за адхезионна якост към гумени повърхности от транспортна лента на лепилния слой на основа Феноксид смола, ДФМДИ и течна епоксидна смола състав е установено, че най- подходящ състав за възстановяване на транспортна лента е съдържащият 10 мас.% течна епоксидна смола, притежаващ адхезионна якост над 70 % от якостта на опън на протектора на възстановяваната транспортна лента.

3. Изследвано е влиянието на условията за получаване на съполимери БА/ММА върху свойствата на композити на тяхна основа, като е установено, че получените в блок при съотношение 2:1 са подходящ компонент за състави за възстановяване на транспортни ленти на базата на епоксид уретанови смеси и каучукови смеси от хлоропренов каучук с добавка на ТФМТИ.

4. Изследвана е възможността за създаване на трислоен композит за възстановяване на транспортни ленти по метода на заливането, като се установи, че първият и третият слой са на основа съответно феноксид смола и течна епоксидна смола (Epilox T 19- 38/500), а средният слой е от каучукови мленки с различен вид свързващи вещества, от които най- подходящ е фирменият продукт на BAYER “Desmodur” E 22.

5. Установено е, че третирането на гумената повърхност на възстановяваната лента с трихлоризоцианурова киселина води до увеличаване на адхезията между изследваните адхезиви и протекторния слой на транспортни ленти.

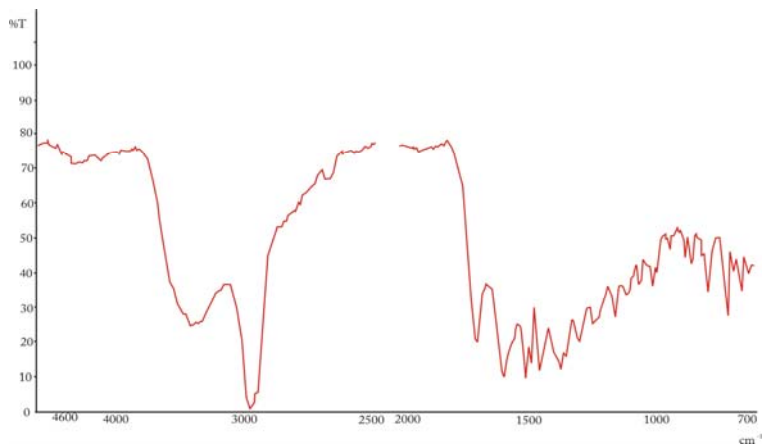
6. От всички проведени изследвания се установи, че за качествено възстановяване на транспортни ленти по метода на залепването трябва да се използва за лепилен състав композитният материал на основа Фенокси смола, ДФМДИ и Течна епоксидна смола (10 %), като е задължително, преди да бъде залепен протекторът, гумената повърхност да бъде третирана с трихлоризоцианурова киселина. За качествено възстановяване на транспортни ленти се изисква якостта на адхезионната връзка да бъде около 70 % от якостта на опън на протекторния слой на възстановяващата се транспортна лента.

7. Резултатите от проведените изпитвания в реални индустриални условия показват, че съставът на основа фенокси смола, ДФМДИ и течна епоксидна смола (10%) е подходящ за възстановяване на транспортни ленти чрез метода на залепване. Протоколът от проведените изпитвания е представен в приложението на дисертационния труд.

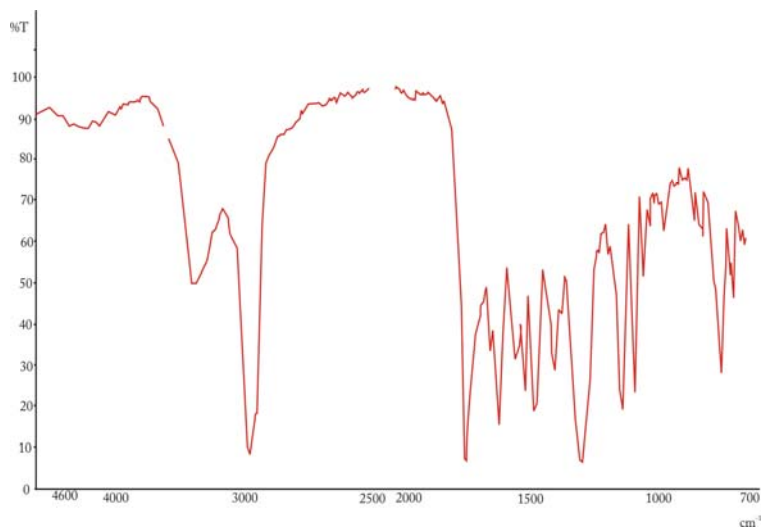
Приноси на дисертацията

1. Разработен е системен ход за качествен и количествен анализ на вулканизати с непознат състав.
2. Въз основа на изследванията на свойствата на лепилния слой е установено, че оптималният лепилен състав за възстановяване на транспортни ленти от фенокисмола и ДФМДИ съдържа 10% течна епоксидна смола с адхезионна якост, която е над 70% от якостта на опън на протектора на възстановяваната транспортна лента.
3. Установено е, че съполимерите БА/ММА, получени в блок при молно съотношение 2:1 са подходящ компонент на епоксигуретановите смеси, както и на каучукови смеси от CR с добавка на ТФМТИ, предназначени за възстано-вяване на транспортни ленти.
4. Разработени са трислойни композити за възстановяване на транспортни ленти по метода на заливането, като I и III слой са от различни смоли, а средният слой е от каучукови мленки с различни свързващи вещества.
5. Установено е, че третирането на повърхността на транспортната лента с трихлоризоцианурова киселина води до увеличаване на адхезията между изследваните адхезиви и протектора на лентата.
6. В резултат на проведените изпитвания в реални индустриални условия е установено, че съставът от фенокисмола, ДФМДИ и 10% течна епоксидна смола е подходящ за възстановяване на транспортни ленти по метода на залепване. За резултатите е приложен протокол.

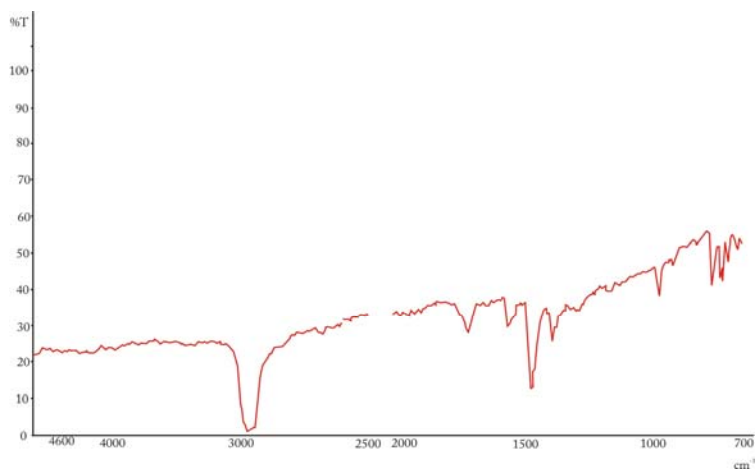
VI. ПРИЛОЖЕНИЕ



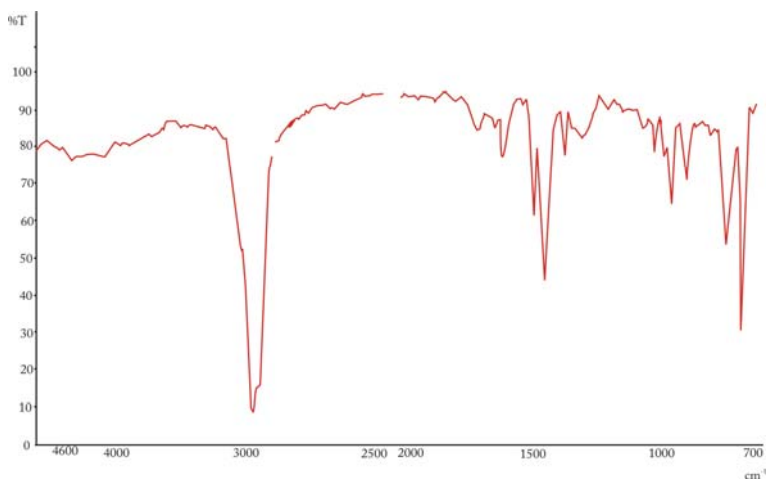
Фигура 1. ИЧС на ацетонов извлек на сместа със сажди ПМ 15



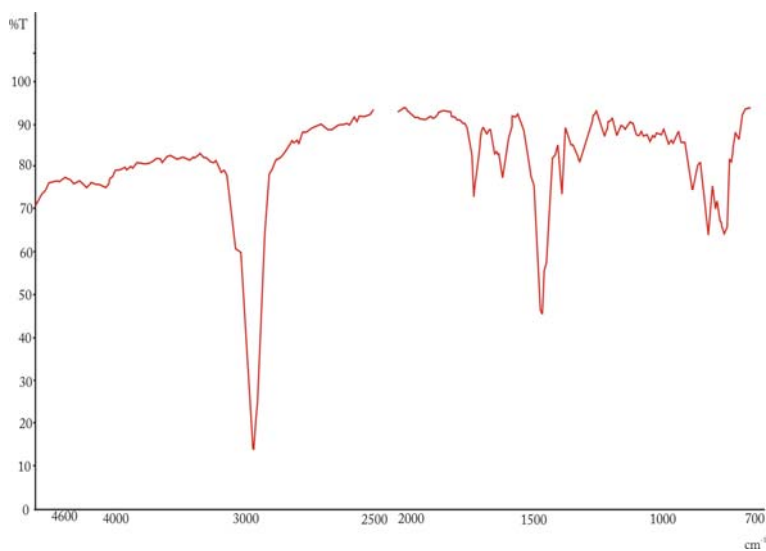
Фигура 2. ИЧС на ацетонов извлек на сместа с каолин



Фигура 3. ИЧС на хлороформен извлек на сместа със сажди ПМ 50.



Фигура 4. ИЧС на сместа със сажди ПМ-15, направен чрез пиролиза.



Фигура 5. ИЧС на сместа със 70 мас.ч. каолин, направен чрез пиролиза.

ПРОТОКОЛ

Направените пробни залепвания на транспортни ленти от инж. Васил Генадиев, в реални условия с цел възстановяване с епокси – уретанов състав на основа фенокси смола дифенилмета ндиизоцианат и течна епоксидна смола (ФЦ b), даде резултати и пробните образци бяха възстановени.

Изпитанията бяха проведени на 07.06.2010 година.

С уважение,.....



Списък на публикациите включени в дисертацията

ПУБЛИКУВАНИ СТАТИИ

1. COMPOSITIONS, CHARACTERIZATION AND REPARATION OF CONVEYOR BELTS.

V.GENADIEV, I. GLAVCHEV, I. ILIEV, JOURNAL OF THE UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND METALURGY., 41, 1, 2006, 34-40.

2. MODIFICATION OF EPOXY RESIN SYSTEM WITH DIFFERENT ELASTOMERS.

V.GENADIEV, I. ILIEV, M. MITKOVA, JOURNAL OF THE UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND METALURGY 41, 4, 2006, 403-406.

УЧАСТИЯ НА МЕЖДУНАРОДНИ КОНФЕРЕНЦИИ ОТПЕЧАТЕНИ В ПЪЛЕН ТЕКСТ

1. TWO PART POLYURETANE COATINGS ON THE BASE DIIPHENYL METHANE DIISOCYANATE.

V.GENADIEV, I. ILIEV, V. KOVACHEVA,
МЕЖДУНАРОДНА НАУЧНА КОНФЕРЕНЦИЯ „РАЗВИТИЕ-БЪДЕЩИ ПЕРСПЕКТИВИ И ИНОВАЦИИ В НАУКАТА”, СОФИЯ, 2006 г.

2. INTERPENETRATING POLYMER NETWORK ON THE BASE OF POLYURETANE AND EPOXY OLIGOMER AS AN ADHESIVE TO REPARATION OF CONVEYOR BELTS.

V.GENADIEV, I. ILIEV, I. GLAVCHEV
БЪЛГАРСКА АСОЦИАЦИЯ ПО КАУЧУКОВА ПРОМИШЛЕНОСТ, „НАУЧНО - ПРАКТИЧЕСКА КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНО УЧАСТИЕ” 18-20 ОКТОМВРИ, 2007 г.

3. CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF RUBBER CRUMBS OBTAINED FROM CAR TIRES WASTE.

V.GENADIEV, I. ILIEV, I. GLAVCHEV
БЪЛГАРСКА АСОЦИАЦИЯ ПО КАУЧУКОВА ПРОМИШЛЕНОСТ, „НАУЧНО - ПРАКТИЧЕСКА КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНО УЧАСТИЕ” 18-20 ОКТОМВРИ, 2007 г.

4. ACRYLIC COPOLYMER AS ADHESION PROMOTER IN A EPOXY-URETHANE COMPOSITION FOR REPARATION OF RUBBER CONVEYOR BELTS

V.GENADIEV, I. ILIEV, I. GLAVCHEV
TECHNOMER 2007, 15-17 NOVEMBER, 2007, CHEMNITZ

УЧАСТИЯ НА МЕЖДУНАРОДНИ КОНФЕРЕНЦИИ ОТПЕЧАТЕНИ В НЕПЪЛЕН ТЕКСТ

1. OBTAINING AND PROPERTIES OF POLYURETHANE COATINGS ON THE BASE PHENOL-RESIN

V.GENADIEV, I. ILIEV, D. IVANOVA
5th INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE CHEMICAL SOCIETIES OF THE SOUTH-EAST EUROPEAN COUNTRIES, OHRID, SEPTEMBER 10-14, 2006

