

УДК 678.01

DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-96-99

*А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, А. В. Сычев  
Д. С. Свинухов, В. А. Дроздев, С. Д. Кособокова*

**ЛАТЕКСНОРЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ ПРОПИТОЧНЫЙ СОСТАВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЛОКИРОВАННОГО ПОЛИИЗОЦИАНАТА\***

**Волжский политехнический институт (филиал)  
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: mspiridonova@list.ru

В работе приведены опытные данные, показывающие, что композиция пропиточного состава на основе латекса «Плайкорд» и водной дисперсии блокированного полиизоцианата способна создать прочную резинордную систему без предварительной пропитки полиэфирного корда блокированным диизоцианатом.

**Ключевые слова:** блокированный полиизоцианат, пропиточный состав, латекс «Плайкорд», стиролбутадиенвинилпиридиновый латекс, прочностные свойства, полиэфирная нить.

Как известно, полиэфирные волокна, в отличие от полиамидных, требуют в условиях пропитки их кордной ткани предварительной обработки водной дисперсией диизоцианата [1]. Это связано с тем, что амидная группа полиамидного волокна за счет азота с не поделенной электронной парой способна обеспечить достаточно прочную связь, практически с каждым полимером известных [2] латексных резорцинформальдегидных составов как, например, составов сополимера бутадиена и метакриловой кислоты (латекс на основе СКД-1) или – стиролбутадиенвинилпиридинового латекса – «Pliocordvp 1063» французского производства (далее в русской транскрипции Плайкорд).

Как показали исследования, пропиточный состав на основе латекса Плайкорд может быть модифицирован водной дисперсией блокированного полиизоцианата. Подобная модификация позволяет исключить первую стадию пропитки полиэфирных кордов водной дисперсией блокированного диизоцианата, что имеет место в производстве ОАО «Текстор». Но при этом необходимо оставить в рецептуре каркасной резиновой смеси модификатор БКПИЦ-ДБС, выпускаемый ООО «Эластохим» в соответствии с ТУ № 2494-002-98528460-07. Исследования указывают также на возможность сохранения в производственном процессе пропитки полиэфирных кордов первой стадии с использованием блокированного диизоцианата.

Опытный пропиточный состав, а это состав, представленный композицией из пропитки на основе латекса Плайкорд и резорцинформальдегидной смолы (далее по тексту латексная про-

питка Плайкорд), аналогичной применяемой на предприятии «Текстор» и водной дисперсии блокированного полиизоцианата, приготовленной, как будет показано ниже, авторами настоящей статьи, практически во всех вариантах использования обеспечивает требуемую прочность связи полиэфирных нитей с каркасной резиной, содержащей модификатор БКПИЦ-ДБС. Следует отметить сохранность технологических свойств опытной пропитки при эксплуатации и хранении. В течение месяца не наблюдается явных признаков коагуляции и изменения вязкости, определяемой с помощью вискозиметра Брукфильда. Это дает возможность реализовать опытную пропитку, хранившуюся некоторое время, что несвойственно штатной пропитке.

**Экспериментальная часть**

Для получения водной дисперсии блокированного полиизоцианата использовался полиизоцианат китайского производства Wannate PM-200 (в русской транскрипции Ваннат PM-200). Мономер полиизоцианата – 4,4'-дифенилметандиизоцианат. Содержание NCO-групп в полиизоцианате составляет 30,5–32,0 % мас. В наших опытах использовался полиизоцианат с концентрацией NCO-групп – 31 % мас.

Блокирование полиизоцианата осуществлялось в расплаве ε-капролактама с салициловой кислотой при содержании компонентов реакционной смеси, соответственно, мас.ч. – 50,00; 40,00; 10,00 (модификатор с аббревиатурой БКПИЦ- S). Процесс блокирования, во избежание образования биуретовых структур, проте-

кал путем капельного дозирования полиизоцианата в расплав  $\epsilon$ -капролактама и салициловой кислоты при температуре  $75 \pm 5$  °С. Затвердевшие после синтеза блоки БКПИЦ-S при комнатной температуре перетирались на бытовой терке, погруженной в воду. Полученную грубую дисперсию с размерами частиц 1–4 мм загружали в шаровую мельницу объемом 3 дм<sup>3</sup>. На 500 мл 10 %-ной водной дисперсии использовали около 1 кг шаров. Каждый шар диаметром – 20 мм. Диспергирование продолжалось 2 и 4 часа. Для приготовления опытного пропиточного состава использовали композицию водной дисперсии блокированного полиизоцианата (ВД БКПИЦ-S) и латексную пропитку Плайкорд при их объемном соотношении, соответственно, 30 на 70 %.

Для изготовления Н-блоков использовали каркасную резиновую смесь на основе СКИ-3. Вулканизацию Н-блоков проводили в электропрессе в течение 30 мин при 155 °С. Прочность связи определяли по ГОСТ 14863-69 (Н-метод – метод определения прочности связи резина-корд). Вязкость пропиточных составов определялась при температуре  $25 \pm 3$  °С на вискозиметре Брукфильда DV-II-Pro с использованием шпинделя № 4.

#### Обсуждение результатов

Как отмечалось в экспериментальной части, блокирование полиизоцианата БКПИЦ-S осуществлялось в расплаве  $\epsilon$ -капролактама с салициловой кислотой. В отличие от используемого и выпускаемого ООО «Эластохим» БКПИЦ-ДБС, для синтеза которого в качестве дисперсионной среды использовалась стеариновая кислота [3], в данном случае применялась салициловая кислота, выполняющая также функцию дисперсионной среды. Это было необходимо для исключения имеющих место артефактов при приготовлении опытной пропитки. Так, ранее используемый БКПИЦ [3] в композиции с пропиточными составами приводил к визуально наблюдаемому процессу флотации и пенообразованию пропиточного состава в целом. В случае нового продукта этих явлений не наблюдалось. Вполне вероятно, что салициловая кислота, в отличие от стеариновой, не способна проявлять выраженные поверхностно-активные свойства. К тому же при длительном хранении опытного пропиточного состава отсутствовали явные признаки коагуляции, которые были характерны для пропиточных составов с БКПИЦ.

Следует отметить, что салициловая кислота, как и стеариновая, выполняя функцию дисперсионной среды, способствуют получению блокированного полиизоцианата преимущественно линейной структуры [4]. Пояснить это можно «прямым» опытом, при проведении которого блокирование полиизоцианата (ПИЦ) осуществляют, направляя капли ПИЦ, непосредственно в расплав  $\epsilon$ -капролактама. При этом, в процессе блокирования и только при соотношении компонентов бинарной системы – ПИЦ и  $\epsilon$ -капролактама, % мас. – 20:80 и конверсии ПИЦ около 50 %, вязкость реакционной среды, составляющая 400–600 сПз по Брукфильду, позволяет осуществить высокоскоростное смешение реакционной массы без заметного гелеобразования. Но затем гелеобразование возрастает настолько, что становится невозможным не только смешение, но и выгрузка реакционной массы из реактора. Поэтому использование стеариновой кислоты для создания дисперсионной среды необходимо, так как позволяет увеличить содержание ПИЦ в рецептуре реакционной среды до 40 %. Но как следует из данных таблицы (в таблице см. значение прочности Н-блоков с модификатором БКПИЦ-ДБС-40), это содержание не является оптимальным. Поэтому в настоящее время ООО «Эластохим» производит и реализует модификатор БКПИЦ-ДБС-35 (35 – содержание ПИЦ в капсулируемом веществе, а БС – оболочка капсулы из белой сажи). Впрочем, при содержании ПИЦ 40 % мас. капсулирование блокированного полиизоцианата затрудняется по причине увеличения вязкости реакционной массы, что осложняет ее движение по магистральным трубопроводам и пульверизацию в шаровую мельницу. То же самое может происходить и с БКПИЦ-S, где функцию дисперсионной среды выполняет салициловая кислота, а содержание ПИЦ – 50 % мас. Но пока что эти технологические трудности и прерогативное, как отмечалось выше, влияние салициловой кислоты на свойства пропиточного состава определяют использование БКПИЦ-S только в пропиточном составе. Некоторые варианты использования водной дисперсии БКПИЦ-S, оказывающие положительное влияние на прочность Н-блоков, изготовленных с нитью 18ПДУ и каркасной резиной, представлены в таблице.

Еще раз необходимо подчеркнуть, что стремительное нарастание вязкости реакционной массы на самых последних стадиях дозирования ПИЦ происходит, как уже отмечалось [4], в результате образования биуретовых структур по схеме:

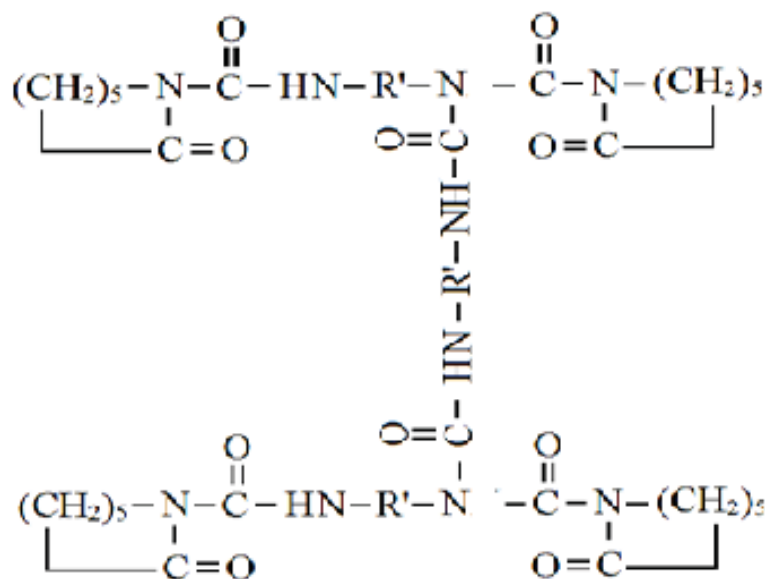


Схема образования биуретовых структур

Из этого следует, что хотя при синтезе БКПИЦ осуществляется капельное дозирование ПИЦ, тем не менее его дозирование на по-

следних стадиях синтеза необходимо постепенно уменьшать во избежание образования указанных выше структур.

**Прочностные свойства Н-блоков из нитей полиэфирного корда (18ПДУ), обрешенных каркасной резиновой смесью (данные Н-метода, кгс)**

| Модификатор      | Обработка нитей |                                                                         |                                                     |                                                                                   |                                                                                   |                                                                           |
|------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
|                  | 1               | 2                                                                       | 3                                                   | 4                                                                                 | 5                                                                                 | 6                                                                         |
|                  | Не пропитанная  | Двустадийная пропитка (1-я изоцианатная, 2-латексная (22 % «Плайкорд»)) | Одностадийная. Латексная пропитка (22 % «Плайкорд») | Одностадийная. Латексная пропитка (22 % «Плайкорд»), хранившаяся в течение месяца | Одностадийная. Опытным пропиточным составом (непосредственно после приготовления) | Одностадийная. Опытным пропиточным составом, хранившимся в течение месяца |
| Без модификатора | 4,0             | 16,6                                                                    | 10,3                                                | 5,8                                                                               | 12,4                                                                              | 10,1                                                                      |
| БКПИЦ-ДБС-30     | 4,3             | 20,7                                                                    | 12,5                                                | 5,8                                                                               | —                                                                                 | —                                                                         |
| БКПИЦ-ДБС-35     | 4,2             | 22,4                                                                    | 14,2                                                | 5,9                                                                               | 15,0                                                                              | 11,5                                                                      |
| БКПИЦ-ДБС-40     | 4,6             | 20,1                                                                    | 13,0                                                | 7,3                                                                               | —                                                                                 | —                                                                         |

Как следует из представленных данных (см. табл.), непосредственное использование блокированных полиизоцианатов (БКПИЦ-ДБС-30, БКПИЦ-ДБС-40, БКПИЦ-ДБС-50) в резиновой смеси способствуют повышению прочностных свойств Н-блоков. Причем это характерно в случаях с использованием двустадийной пропитки (см. графу 2; приведены данные испытаний Н-блоков с нитью 18 ПДУ производственной пропитки). Применение опытной одностадийной пропитки сразу же после ее приготовления (см. графу 5) несколько снижает прочностные свойства Н-блоков. Однако они находятся на требуемом уровне. Так, данные контрольных лабораторных испытаний, проводи-

мые на ОАО «Тексдор», при отправке корда потребителям, должны соответствовать значениям прочности Н-блоков 14–15 кгс (140–150 Н). Данные значений прочности Н-блоков, полученных с использованием пропитки «Плайкорд», но без водной дисперсии БКПИЦ-S, несколько ниже, чем при использовании опытной пропитки (см. графу 3). Особенно это характерно для случая, когда в резиновой смеси отсутствует модификатор БКПИЦ-ДБС (см. таблицу: значения прочности Н-блоков при штатной и опытной пропитках без использования модификатора, соответственно: 10,3 и 12,4 кгс). Следует отметить, что физико-химические свойства штатной пропитки существенно изменяются во время ее

хранения, о чем свидетельствуют данные прочности Н-блоков (см. графу 4). В тоже время опытная пропитка остается еще способной к эксплуатации (см. графу 6).

Необходимо также отметить, что оптимальное диспергирование БКПИЦ-S в водной среде осуществляется в течение четырех часов. При двухчасовом диспергировании БКПИЦ-S его осадок в пропиточном составе – достаточно плотный и трудно поднимается при встряхивании контейнера с пропиточным составом. Поэтому эти явления можно ожидать и в производственном цикле при движении корда в ванне с опытной пропиткой. К тому же начальный вариант диспергирования БКПИЦ-S показывает значительно более низкие показатели прочности Н-блоков, чем БКПИЦ-S с четырехчасовым диспергированием.

### Выводы

1. Как показывают исследования, водная дисперсия синтезированного, в присутствии салициловой кислоты, блокированного полиизоцианата – БКПИЦ-S, способствует сохранению технологических и функциональных свойств пропиточному составу на основе латекса Плайкорд при создании их композиции в соотношении, соответственно, % об. – 30 : 70.

2. При этом, как показывают экспериментальные данные, наилучшие результаты при использовании опытной пропитки при изготовлении Н-блоков с нитью 18ПДУ достигаются в резиновой смеси, содержащей блокированный полиизоцианат – БКПИЦ-ДБС-35.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. № 2 573 874 C2РФ: МПКС08J5/06 C08J3/03 C08L61/12 C09J161/12 D06M15/41 C08K5.
2. Модифицированный латекс для пропиточных составов. Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии доклады XXII научно-практической конференции / Т. В. Крайнова, Л. А. Корыстина, Е. Ю. Шеламова, П. А. Челноков Издательство: ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП» (Москва), 2017 г. – С. 131.
3. Туренко, С. В. Получение блокированных полиизоцианатов в расплаве блокирующих веществ и исследование свойств полученных соединений как модификаторов для резин: дис. ... канд. техн. наук 02.00.06 / Туренко С. В. – 2002. – 119 с.
4. Блокированный полиизоцианат как промотор адгезии для полиэфирного корда / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, Н. А. Третьякова, Е. Ю. Мартынова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – № 11. – С. 26.

### REFERENCES

1. Pat. №2 573 874 C2RF: MPKC08J5/06 C08J3/03 C08L61/12 C09J161/12 D06M15/41 C08K5.
2. *Krajnova, T. V., Korystina L.A., Shelamova E.YU, Chelnokov P.A. Modifi-cirovannyj lateks dlya propitochnyh sostavov. Rezinovaya promyshlennost': syr'e, materialy, tekhnologii doklady XXII nauchno-prakticheskoy konferencii. Izdatel'stvo: ООО «Nauchno-issledovatel'skij centr» NIISHP» (Moskva), 2017 g., s. 131.*
3. *Turenko, S. V. Poluchenie blokirovannyh poliizocianatov v rasplave blokiryuyushchih veshchestv i issledovanie svojstv poluchennyh soedinenij kak modifikatorov dlya rezin. Dissertaciya kand. tekhn. nauk 02.00.06. 2002 g., 119s.*
4. *Blokirovannyj poliizocianat kak promotor adgezii dlya poliefirnogo korda / A. F. Puchkov, M. P. Spiridonova, N. A. Tretykova, E. YU. Martynova // Klei. Germetiki. Tekhnologii. – 2022. – № 11. – S. 26.*

*A. F. Puchkov, M. P. Spiridonova, A. V. Sychev  
D. S. Svinukhov, V. A. Drozdev, S. D. Kosobokova*

### LATEX-RESORCINFORMALDEHYDE IMPREGNATING COMPOUND USING A BLOCKED POLYZOCYANATE

**Volzhsky Polytechnical Institute (branch)  
Volgograd State Technical University**

**Abstract.** The paper presents experimental data showing that the composition of the impregnation composition based on latex "Playkord" and the aqueous dispersion of the blocked polyisocyanate is able to create a durable rubber cord system without pre-impregnation of the polyester cord with blocked diisocyanate.

**Keywords:** blocked polyisocyanate, impregnating compound, Playkord latex, styrene butadiene vinyl pyridine latex, strength properties, polyester thread.