

УДК 66.095.262.21

Г. Р. Ярулина, Д. Н. Земский

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВУЛКАНИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ N-(1,3-ДИМЕТИЛБУТИЛ)-N'-ФЕНИЛ-N-ФЕНИЛЕНДИАМИН И N,N'-ДИОКСИПРОПИЛИРОВАННЫЙ АНИЛИН

Ключевые слова: противостарители, антиозонанты, антиоксиданты, озонное старение, термоокислительное старение, производные ароматических аминов.

Определены физико-механические свойства резиновых изделий в присутствии промышленного стабилизатора N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-N-фенилендиамин и опытного образца противостарителя N,N'-диоксипропилированного анилина, рассмотрены защитные свойства стабилизаторов от действия различных окислителей.

Keywords: antiagers, antiozonants, antioxidants, ozonic aging, thermooxidizing aging, derivatives aromatic amines.

In work are defined physicomachanical properties of rubber products in the presence of the industrial N-stabilizer (1,3-dimetilbutil) - N' - phenyl - p-fenilendiamina and a prototype of antiager of N, N' -dioksiropilirovanny aniline, protective properties of stabilizers from action of various oxidizers are considered.

Введение

В настоящее время рынок отечественных и зарубежных противостарителей каучуков и шин недостаточен для удовлетворения потребностей шинной промышленности. Связано это в основном с тем, что возросли эксплуатационные нагрузки шин [1]. В связи с этим предъявляются повышенные требования к физико-механическим свойствам резинового изделия.

Наиболее распространенными стабилизаторами в настоящее время являются алкильные производные п-аминодифенил амина: 6PPD, диафен ФП, Новантокс – 8ПФДА, Ацетонанил Р. В связи с ограниченностью ассортимента выпускаемых отечественных противостарителей требуемого уровня сохраняется высокое потребление импортируемых продуктов. Компромисс между требованиями потребителей резиновой промышленности, производителями и ценой на промышленные стабилизаторы достигнут 6PPD. Однако у него также имеются недостатки, такие как низкая температура плавления, которая затрудняет его транспортирование и дозирование; низкий коэффициент диффузии, летучесть, не равномерное распределение в резине.

С экологической точки зрения также существует проблема при эксплуатации резиновых изделий. Связано это с тем, что стабилизаторы аминного типа при повышенных температурах способны образовывать нитрозоамины и в свою очередь стабильные нитроксильные радикалы, которые вносят большой вклад в загрязнение окружающей среды, а также являются источниками онкологических заболеваний [2].

Основной же проблемой при производстве и эксплуатации резинового изделия или шины является высокая летучесть и вымываемость с поверхности стабилизаторов [3].

Увеличение длины алкильного радикала при производстве стабилизаторов приводит к сни-

жению летучести противостарителя и в свою очередь происходит уменьшение миграции на поверхность резинового изделия.

В работе поставлены следующие задачи, основной из которых является разработка нового противостарителя на основе отечественного сырья, а также определение физико-механических свойств резиновых изделий в присутствии исследуемого противостарителя А-2ОП и промышленного образца стабилизатора 6PPD.

Экспериментальная часть

Для исследования физико-механических свойств резиновых изделий готовились резиновые смеси по рецептурам, представленным в *таблице 1*.

Резиновые смеси изготавливались в отечественном лабораторном резиносмесителе с объемом смесительной камеры 2,5 дм³ по двухстадийному режиму смешения. Параметры работы резиносмесителя на первой стадии: температура роторов 80⁰С, скорость роторов 50 об/мин, продолжительность смешения под давлением 4 мин; на второй стадии: температура роторов 60⁰С, скорость роторов 30 об/мин, продолжительность смешения под давлением 2 мин.

Вулканизация резиновых смесей для испытаний осуществлялась в лабораторном гидравлическом вулканизационном прессе 160-600 П4.

Упруго-прочностные свойства резиновых образцов определялись на разрывной испытательной машине РМИ-60 согласно ГОСТ 270-75 (СТ СЭВ 2594-80) «Резина. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении» и ГОСТ 262-79 «Метод определения сопротивления раздиру». Определение твердости по Шору А осуществлялось ручном твердомере DIN 53505 ISO R 868 по ГОСТ 263-75. Эластичность по отскоку определялась на приборе типа Шоба по ГОСТ 27110-86 и на упругомере EPGI. Определение усталостной выносливости при многократном растяжении определялось на ма-

шине МРС – 2 по ГОСТ 261-79. Озонное старение проводили в озонной камере «Argentox» по ГОСТ 9.026. Условия озонного старения: концентрация озона – 100 ppbm; температура – 50°C; статическая деформация – 30%; продолжительность испытания – 8 часов.

Таблица 1 – Рецептура резиновых смесей в присутствии промышленного стабилизатора 6PPD и исследуемого противостарителя А-2ОП

Наименование ингредиента	Первая серия опытов в присутствии 6PPD	Вторая серия опытов в присутствии А-2ОП	Третья серия опытов в присутствии 6PPD и А-2ОП (1:1)
1 стадия (на 100 м.ч. каучука, гр.)			
Натуральный каучук	492,0	492,0	492,0
СКД-Н	738,0	738,0	738,0
Углерод технический N375	381,3	381,3	381,3
Углерод технический N660	381,3	381,3	381,3
Белила цинковые	36,9	36,9	36,9
Антилюкс 111	24,6	24,6	24,6
6PPD	1,0	-	1,0
TMQ	6,1	6,1	-
Опытный стабилизатор	-	1,0	1,0
Смола «Пикар»	49,2	49,2	49,2
Стеарин Т-32	24,6	24,6	24,6
Масло ароматическое	209,1	209,1	209,1
Карбонат кальция	24,6	24,6	24,6
2 стадия			
ЦБС	9,90	9,90	9,90
Сера молотая	25,8	25,8	25,8
Сантогард PVI	1,23	1,23	1,23

Обсуждение результатов

Потери стабилизаторов при производстве резиновых изделий, а также при физических процессах ограничивают долговременную защиту полимерной матрицы от термоокислительного и озонного старения. Поэтому определяющим свойством при разработке новых противостарителей должна быть их функциональность защиты от различных окислителей.

Анализируя полученные данные испытаний вулканизированных резиновых смесей в присутствии опытного образца противостарителя можно сказать, что в целом упруго-прочностные свойства сохраняются на высоком уровне.

Физико-механические свойства вулканизатов в присутствии промышленного стабилизатора и опытного образца противостарителя представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства вулканизатов в присутствии промышленного стабилизатора и опытного образца противостарителя

Показатель	6PPD	А-2ОП
Условная прочность при растяжении, МПа	19,7	19,6
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	5,6	4,2
Относительное удлинение при разрыве, %	725	810
Соппротивление раздиру, кН/м	96	93
Твердость по Шору А, усл.ед. при 23°C	59	58
при 100°C	53	52
Эластичность по отскоку, % при 23°C	40	40
при 100°C	48	48
Усталостная выносливость на МРС-2, тыс. циклов	370,8	257,1
Теплообразование по Гудричу, °C	65	60,3

По табличным данным можно наблюдать некоторое снижение условного напряжения при удлинении 300%. Данное свойство позволит увеличить работоспособность резин необходимых для изготовления боковины шин. Это объясняется тем, что деформация боковины не зависит от упругих свойств резины, а определяется лишь прогибом шины.

При термоокислительном старении резин необратимо уменьшается способность к высокой деформации и эластичность. Данные преобразования происходят в результате изменения структуры и состава вулканизата при взаимодействии с кислородом.

В структуре опытного противостарителя имеются подвижные атомы водорода, что дает возможность предполагать их использование в качестве эффективных антиоксидантов.

Гидроокисильная группа в алкильном заместителе опытного стабилизатора влияет на взаимодействие с каучуковой матрицей, повышая тем самым степень межмолекулярных столкновений.

Функциональность противостарителей во многом определяется дисперсностью частиц порошкообразных ингредиентов с учетом того, что чем меньше размеры частиц, тем лучше они диспергируются в резиновых смесях.

Опытный образец стабилизатора А-2ОП имеет лучшую растворимость в резиновых смесях, поэтому, гораздо превосходит по своим диспергирующим свойствам промышленный образец противостарителя 6PPD, который находится в порошкообразном состоянии. Так как кристаллические частицы порошкообразных стабилизаторов недостаточно равномерно распределяются по всему объему эластомера и не могут обеспечить одинакового градиента концентрации этих компонентов. Поэтому можно сказать о том, что опытный образец более

эффективно выполняет свои антиокислительные функции.

По экспериментальным данным третьей серии опытов табл. 3 с использованием смеси двух противостарителей можно сказать, что на 5 % увеличилось сопротивление раздиру, незначительно уменьшилось относительное удлинение при разрыве, на прежнем уровне осталась условная прочность при растяжении.

Таблица 3 - Физико-механические свойства вулканизатов в присутствии смеси промышленного стабилизатора 6PPD и опытного образца противостарителя А-2ОП (1:1 на 100 м.ч. каучука)

Показатель	6PPD:А-2ОП (1:1)
Условная прочность при растяжении, МПа	19,6
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	5,5
Относительное удлинение при разрыве, %	755
Сопротивление раздиру, кН/м	102
Твердость по Шору А, усл.ед. при 23 ⁰ С	57
при 100 ⁰ С	53
Эластичность по отскоку, % при 23 ⁰ С	44
при 100 ⁰ С	49
Усталостная выносливость на МРС-2, тыс. циклов	331,1
Теплообразование по Гудрич, ⁰ С	64

Сравнивая данные таблиц 2 и 3 можно сделать вывод, что совместное использование двух противостарителей улучшает физико-механические свойства резиновых смесей.

В табл. 4 представлены свойства резин после озонного старения в присутствии промышленного противостарителя и опытного образца стабилизатора. Стойкость резинового изделия к действию озона оценивали по наличию и разрастанию образующихся трещин на поверхности образцов.

Сравнивая полученные данные по озоностойкости резиновых изделий можно сделать вывод, что все образцы, содержащие промышленный и опытный противостаритель имеют один уровень наличия трещин. Поэтому на основании полученных экспериментальных данных можно сказать, что опытный образец стабилизатора, как и известный промышленный образец противостарителя выполняет функции защиты резиновых изделий от термоокислительного и озонного старения.

Можно также отметить высокую молекулярную подвижность опытного образца антиозонанта и промышленного противостарителя, что является

ся положительным результатом испытаний образцов резин на стойкость к действию озона.

Резиновые изделия, содержащие опытный стабилизатор помимо шинных резин можно применять в тех областях народного хозяйства, где необходима высокая стойкость к действию окислителей и высоких температур, а также в областях, где необходимы хорошие эластические свойства резин.

Таблица 4 – Свойства резин после озонного старения в присутствии промышленного противостарителя и опытного образца стабилизатора

Условия озонного старения	6PPD	6PPD:А-2ОП (1:1)	А-2ОП
100 ⁰ С, 24 ч.	мелкие и средние трещины	мелкие трещины	мелкие и средние трещины
100 ⁰ С, 48 ч.	мелкие и средние трещины	мелкие трещины	мелкие и средние трещины
100 ⁰ С, 72 ч.	мелкие и средние трещины	мелкие трещины	средние трещины
125 ⁰ С, 7 ч.	мелкие трещины	мелкие трещины	мелкие и средние трещины
125 ⁰ С, 8 ч.	мелкие и средние трещины	мелкие и средние трещины	мелкие и средние трещины

Выводы

В работе определены основные физико-механические свойства резиновых изделий, в присутствии исследуемого противостарителя А-2ОП и промышленного образца стабилизатора 6PPD. Исследуемый стабилизатор А-2ОП в полном объеме воспроизводит все физико-механические свойства промышленного образца противостарителя и экономически является более выгодным, так как изготовлен из отечественного сырья. С точки зрения токсикологических характеристик опытный стабилизатор А-2ОП является менее токсичным по сравнению с промышленным противостарителем.

Библиография

1. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Власов Г.Я., Мухутдинов А.А. Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства. // Казань.: Издательство Казанского государственного технологического университета, 2000. – 534 с.
2. Третьяков О.Б., Корнев В.А., Кривошеева Л.В. Воздействие шин на окружающую среду и человека // Москва: НЕФТЕХИМПРОМ, 2006. – 154 с.
3. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов // Москва.: Химия, 1980. – 264 с.