

А. Н. Дорофеев, Д. Н. Земский

НОВЫЙ АНТИОЗОНАНТ ДЛЯ ПОКРОВНЫХ РЕЗИН

Ключевые слова: антиоксиданты, антиозонанты

В статье представлены результаты исследований нового ингредиента в составе промышленных резиновых смесей, предназначенных для изготовления боковины легковой радиальной шины. Исследованы пласто-эластические и физикомеханические свойства резин, содержащих синтезированный стабилизатор. Показано, что опытный стабилизатор придает резинам высокую стойкость к термоокислительному и озонному старениям.

Keywords: antioxidants, antiozonants

The article results of researches of a new ingredient in the industrial rubber mixtures, intended for the manufacture of the sidewalls of passenger radial tyres. Investigated plastic-elastic and physicomachanical properties of rubbers, containing synthesized stabilizer. It is shown that experienced stabilizer gives rubbers high resistance to thermal oxidation and ozone aging.

Введение

Антиозонанты и антиоксиданты – это ингредиенты, от эффективности действия которых зависит срок эксплуатации резиновых изделий. В настоящий момент ассортимент антиозонантов, используемых в шинной промышленности, ограничивается применением одним зарубежным стабилизатором – 6PPD.

Автомобильная шина в ходе эксплуатации подвергается различным видам деформации и старения. Процессы старения протекают как внутри изделия, так и на его поверхности. Это обуславливает сложность разработки стабилизаторов для шинных резин, так как необходимо синтезировать ингредиент, характеризующийся оптимальной скоростью миграции на поверхность изделия и эффективностью действия при различных видах старения.

Сотрудниками кафедры ХТОВ разработан высокоэффективный антиозонант А-20 [1-5], не уступающий по эффективности зарубежному 6PPD, но полностью синтезированный из отечественного сырья

Экспериментальная часть

Синтезированный стабилизатор представляет олигомерный продукт с несколькими реакционными центрами: аминными и гидроксильными группами.

Для оценки возможности применения нового ингредиента в промышленности была поставлена задача по изучению его влияния на пласто-эластические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства вулканизатов, а также оценка стойкости резин термоокислительному и озонному старению.

Синтезированный антиозонант вводили в состав промышленных резиновых смесей, предназначенных для изготовления боковины легковых шин. Оценка эффективности антиозонантного действия проводилась в сравнении с промышленным стабилизатором 6PPD. Дозировка

антиоксиданта в резиновой смеси составляла 3,5 масс. ч.

Пластоэластические свойства определяли на пластометре ПСМ-3 по ГОСТ 415-75.

Вязкость определялась согласно ГОСТ 10722-76 на ротационном дисковом вискозиметре типа MV 2000.

Липкость сырых резиновых смесей определялась по методике МФ-22 на приборе Тель-Так «Монсанто».

Твердость по Шору А определяли согласно ГОСТ 263-75 на приборе – твердомер ручной по DIN 53505 ISO R 868.

Эластичность по отскоку определяли на приборе типа Шоба по ГОСТ 27110-86.

Усталостную выносливость определяли при многократном растяжении на машине МРС-2 по ГОСТ 261-79.

Сопротивление раздиру определяли по ГОСТ 262-79, сопротивление истиранию – по ГОСТ 12251-77.

Деформационные свойства вулканизатов определяли с помощью разрывной машины РМИ-60 согласно методике ГОСТ 270-75.

Тепловое старение вулканизатов проводили при температурах 100°C и 120°C согласно методике ГОСТ 9.024-74 и испытывали на упруго-прочностные свойства (ГОСТ 270-75).

Сопротивление старению по ползучести определяли по ГОСТ 10269-75.

Озоностойкость оценивали по скорости разрастания трещин с использованием озоновой камеры «Argentox» по ГОСТ 9.026-74.

Обсуждение результатов

Пласто-эластические свойства сырых резиновых смесей с использованием синтезированного антиозонанта представлены в таблице 1.

Эластическое восстановление образцов, содержащих опытный антиозонант, уменьшилось на 32 %. Такое поведение характерно при добавлении ингредиентов, проявляющих свойства поверхностно-активных веществ, которым и

является синтезированный стабилизатор. Распределение их в аморфных областях резиновых смесей облегчает перестройку надмолекулярных и сажекаучуковых структур. Уменьшение данного показателя в конечном итоге приведет к получению более качественных резиновых заготовок за счет меньшей усадки.

Таблица 1 Результаты испытаний резиновых смесей и вулканизатов, предназначенных для изготовления боковины легковых радиальных шин

Наименование показателей	6PPD	A-20
Свойства невулканизованных резиновых смесей		
Вязкость, ед. Муни	49	52
Пластичность	0,36	0,42
Эластическое восстановление, мм	1,55	1,05
Когезионная прочность, МПа	0,35	0,23
Клейкость по Тель-Так, МПа:		
6 с	0,078	0,098
15 с	0,094	0,108
Вязкость на MV 2000,ед.Муни	49	52
Твердость по Шору:		
при 23 °С	53	54
при 100 °С	48	48
Эластичность по отскоку, %:		
при 23°С	36	36
при 100 °С	44	44
Усталостная выносливость на МРС-2, тыс. циклов	1271350	1025070
Упруго-прочностные свойства		
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	5,3	5,3
Прочность, МПа	16,5	16,8
Относительное удлинение при разрыве, %	675	690
Сопrotивление раздиру, кН/м	81	83
Тепловое старение		
Прочность, МПа		
100 °С × 48 ч	12,2	13,3
100 °С × 72 ч	9,5	10,3
100 °С × 96 ч	9,2	10,0
120 °С × 12 ч	8,0	8,5
Старение по ползучести		
Показатель старения по ползучести, К	0,74	1,39
Относительная остаточная деформация, E _{ост} %	69,1	66,8
Относительная деформация ползучести, E %	300,1	121,0
Озонное старение 100 ррhm × 40 °С × 20 % × 48 ч		
Наличие трещин	сеточка мелких трещин, единичные трещины по краям образцов	сеточка мелких трещин по поверхности образцов

Увеличение пластичности на 16% можно объяснить проявлением пластифицирующих свойств опытным стабилизатором. Следовательно, при использовании данного стабилизатора необходимо проводить корректировку по содержанию пластификаторов в резиновых смесях.

В среднем на 20 % увеличилась липкость резиновых смесей. Это явление можно объяснить повышением уровня межмолекулярных взаимодействий на поверхности образцов, т.е. введение в резиновую смесь исследуемого стабилизатора позволяет изменить структуру поверхностного слоя. Повышенное значение данного показателя способствует изготовлению качественных многослойных резиновых изделий.

Физико-механические свойства резиновых смесей с содержанием опытного стабилизатора сохраняются на высоком уровне.

Синтезированный продукт проявляет свойства высокоэффективного стабилизатора, что подтверждается данными, полученными при тепловом старении образцов. Изменение коэффициента сохранения прочности резин после термоокислительного старения при 100 °С представлено на рисунке 1.

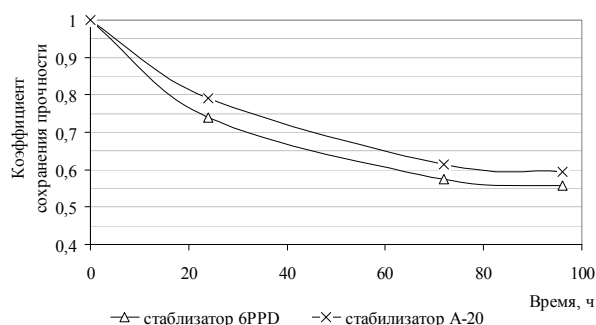


Рис. 1 – Изменение коэффициента сохранения прочности вулканизатов резиновых смесей

Анализируя рисунок 1 можно видеть, что в начальном периоде времени стабилизаторы придают резинам равноценную стойкость к термоокислительному старению, а после 72 часов старения опытный стабилизатор превосходит серийный. Более высокие значения коэффициента сохранения прочности могут быть объяснены меньшей летучестью опытного стабилизатора, наличием нескольких реакционноспособных групп, действие каждой из которых специфично к дезактивации радикалов.

Важные данные были получены в ходе изучения стойкости резин, содержащих опытный стабилизатор, к озонному старению. Озонное растрескивание является одной из главных причин, по которым происходит износ боковины. Результаты озонного старения резин показали равноценность защитных свойств стабилизаторов.

Положительные данные получены при изучении ползучести резин. Ползучесть резино-технических изделий приводит к существенному изменению конструктивных размеров. Увеличение восстанавливаемости в условиях опыта или эксплуатации свидетельствует о повышении эксплуатационных характеристик резины и, в конечном счете, резино-технических изделий. Относительная деформация ползучести резин, содержащих опытный стабилизатор, уменьшилась в 2 раза.

Вывод

Результаты исследований показали перспективность применения синтезированного стабилизатора в составе промышленных резиновых смесях, предназначенных для изготовления боковины. Оценка эффективности действия исследуемого стабилизатора показала его превосходство над промышленным антиоксидантом 6PPD.

Установлено проявление пластифицирующего действия опытным стабилизатором, что требует коррекции дозировки пластификаторов.

Применение синтезированного стабилизатора позволяет повысить эксплуатационные свойства резины и тем самым

увеличить срок службы резино-технического изделия.

Полученные результаты имеют практическую значимость, показывают необходимость дальнейших исследований и представляют интерес для шинной промышленности.

Литература

1. Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский, Н.И. Ионова. *Вестник Казан. технол. ун-та*, №3, Ч.1, 52-56 (2009)
2. Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский. *Вестник Казан. технол. ун-та*, №7, 37-41 (2011)
3. Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский. *Вестник Казан. технол. ун-та*, №11, 146-149 (2011).
4. С.М. Кавун, Ю.М. Генкина Производство и использование эластомеров, № 1, 9-14 (2001).
5. Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский // *Каучук и резина*. – 2009

© Д. Н. Земский – канд. хим. наук, заведующий кафедрой ХТОВ НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; А. Н. Дорофеев – ст. препод, той же кафедры.