

Ю. Н. Чиркова, Д. Н. Земский

## ВЛИЯНИЕ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

*Ключевые слова: антиоксиданты, антиозонанты.*

*В статье представлены результаты исследований нового ингредиента в составе промышленных резиновых смесей, предназначенных для изготовления боковины легковой радиальной шины. Исследовано влияние оксипропилированных ароматических аминов на вулканизацию резиновых смесей. Показано что, исследуемые стабилизаторы способны замедлять сшивание макромолекул при температурах переработки резиновых смесей, не оказывая при этом влияния на скорость вулканизации в главном периоде.*

*Keywords: antioxidants, antiozonants.*

*The article presents the results of studies of a new ingredient in the formulation of industrial rubber compounds for the manufacture of passenger radial tire sidewall. The influence oxypropylene aromatic amines for the vulcanization of rubber compounds. It is shown that the investigated stabilizers ability to slow the binding of macromolecules at temperatures processing of rubber compounds, without effect on the speed vulcanization in the main period.*

### Введение

Полиоксипропилированные ароматические амины способны выступать в качестве стабилизаторов термоокислительного старения, антиозонантов, противоутомителей и промоторов адгезии [1,2]. Таким образом, соединения этого класса потенциально способны заменить одновременно несколько ингредиентов резиновых смесей узкоспециального действия.

Целью работы явилось исследование влияния синтезированных стабилизаторов на процесс вулканизации резиновых смесей.

Вулканизация в значительной мере предопределяет поведение резиновых изделий при эксплуатации, поскольку свойства резин зависят не только от структуры вулканизуемого эластомера, но и от строения пространственной сетки. Введение ПАВ, которыми являются полиоксипропилированные ароматические амины, в резиновую смесь оказывает специфическое влияние на процессы формирования вулканизационных структур, диффузию и растворение вулканизирующих агентов, ускорителей и активаторов вулканизации, характер их распределения при смешении.

В присутствии ПАВ значительно повышается скорость процессов, происходящих в индукционном периоде, ведущих к подвулканизации резиновых смесей, что является отрицательным фактором для смесей, подвергающихся профилированию, и при вулканизации массивных изделий в пресс-формах.

В литературе уделяется внимание неионогенным ПАВ, содержащим аминные группы и оказывающим ускорительное воздействие на вулканизацию [3].

### Экспериментальная часть

Исследуемые ингредиенты вводили в состав промышленных резиновых смесей, предназначенных для изготовления протектора и боковины легкой шины. Дозировка исследуемых ингредиентов в резиновых смесях составляла 1 масс. ч. для протектора

и 2 масс. ч. – для боковины. Свойства опытных резиновых смесей сравнивались с промышленными резиновыми смесями, содержащими стабилизатор 6PPD.

Способность резиновых смесей к преждевременной вулканизации определялись согласно ГОСТ 10722-76 на ротационном дисковом вискозиметре типа MV 2000 при 130°C.

Вулканизационные характеристики смесей оценивали на реометре MDR 2000 при 155° С. Реометрические кривые обрабатываются по ГОСТ 12535-84.

После вулканизации резина имела однородную структуру, без каких-либо микровключений. Поверхность резины ровная, гладкая, без пузырьков, впадин, складок, посторонних включений и загрязнений.

### Обсуждение результатов

Результаты исследований вулканизационных характеристик резиновых смесей приведены в таблицах 1 и 2.

При исследовании влияния исследуемых стабилизаторов на вулканизационные характеристики обнаружено, что введение оксипропилированных ароматических аминов в резиновую смесь не приводит к повышению скорости вулканизации в индукционном периоде, более того время начала подвулканизации возрастает.

В целом это явление можно считать положительным, так как если индукционный период окажется слишком коротким, резиновая смесь частично потеряет свои пластические свойства, что может сказаться в конечном итоге на качестве готового изделия. В свою очередь, слишком длительный индукционный период тоже нежелателен, поскольку удлинится цикл вулканизации, и, следовательно, понизится производительность вулканизационного оборудования.

Несмотря на увеличение индукционного периода скорость вулканизации в главном остается на прежнем уровне или увеличивается. Время от начала подвулканизации до момента достижения 90%

степени вулканизации протекторных резиновых смесей, содержащих стабилизаторы 6PPD, А-ЗОП и АДФА-ОП, составляет 5.50, 4.91 и 4.20 минут соответственно; резиновых смесей, предназначенных для изготовления боковины – 11.83, 12.20 и 11.63 минут. Это свидетельствует об ускоряющем действии исследуемого стабилизатора АДФА-ОП на процесс вулканизации, объяснение которого основано на коллоидно-химическом подходе. Также есть сведения, что кислородсодержащие ПАВ являются катализаторами межфазового переноса и ускоряют реакции серной вулканизации [3].

**Таблица 1 – Результаты исследований резиновых смесей, предназначенных для изготовления протектора радиальных шин**

Наименование показателей	6PPD	А-ЗОП	АДФА-ОП
Время начала подвулканизации при 130 °С, $t_5$ , мин	21,1	25,8	22,0
Крутящий момент, дНм: минимальный максимальный	3,18 15,54	2,93 15,37	3,07 15,05
Время начала подвулканизации, мин	4,42	5,32	5,02
Время достижения 50% степени вулканизации, мин	6,83	7,39	6,40
Время достижения 90% степени вулканизации, мин	9,92	10,23	9,22

**Таблица 2 – Результаты исследований резиновых смесей, предназначенных для изготовления боковины радиальных шин**

Наименование показателей	6PPD	А-ЗОП	АДФА-ОП
Время начала подвулканизации при 130 °С, $t_5$ , мин	35,6	35,0	35,4
Крутящий момент, дНм: минимальный максимальный	3,06 12,86	2,77 11,99	2,93 12,39
Время начала подвулканизации, мин	7,35	9,02	7,58
Время достижения 50% степени вулканизации, мин	11,30	13,29	11,28
Время достижения 90% степени вулканизации, мин	19,18	21,22	19,21

Кроме того, при анализе реограмм отмечено, что во всех исследуемых смесях наблюдается уменьшение величины максимального крутящего момента, коррелирующего с плотностью вулканизационной сетки. Технические свойства вулканизатов находятся в сложной зависимости от строения и плотности пространственной сетки. Несмотря на уменьшение предельной степени вулканизации модуль, твердость, прочность при растяжении, относительное удлинение исследуемых резин остаются на прежнем высоком уровне. Возможно крутящий момент не достигает плато в процессе вулканизации. В этом случае необходимо установить произвольное время вулканизации, чтобы измерить максимальное значение крутящего момента.

## Выводы

Изучение влияния оксипропилированных ароматических аминов на вулканизацию резиновых смесей, показало что, исследуемые стабилизаторы способны замедлять сшивание макромолекул при температурах переработки резиновых смесей, не оказывая при этом влияния на скорость вулканизации в главном периоде и физико-механические свойства вулканизатов. Проблема преждевременной вулканизации особенно актуальной стала в условиях современного производства, интенсивности режимов переработки резиновых смесей и высоких температур вулканизации.

Для получения изделия с оптимальными свойствами необходимо, чтобы главный период был коротким, так как по достижении оптимальной степени присоединения серы и структурирования начинают преобладать деструктивные процессы, приводящие к снижению прочности вулканизата. Дальнейшие исследования синтезированных стабилизаторов требуют оптимизации рецептур резиновых смесей с коррекцией вулканизирующей системы.

## Литература

1. Ю.Н. Дорофеева, Н.И. Ионова, Д.Н. Земский, С.К. Курлянд, Е.Г. Мохнаткина. *Каучук и резина*, №3, 27-30 (2010)
2. Н.И. Ионова, Д.Н. Земский, Ю.Н. Дорофеева, С.К. Курлянд, Е.Г. Мохнаткина. *Каучук и резина*, №1, 9-12 (2011)
3. Б.С. Гришин, Е.А. Ельшевская, Т.И. Писаренко *Применение поверхностно-активных веществ для улучшения перерабатываемости резиновых смесей* Москва, ЦНИИТЭ Нефтехим, 1980, 30 с.