

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 снижению 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 машине МРС – 2 по ГОСТ 261-79. Озонное старение проводили в озоновой камере «Argentox» по ГОСТ 9.026. Условия озонного старения: концентрация озона – 100 ppht; температура – 500С; статическая деформация – 30%; продолжительность испытания – 8 часов.

Таблица 1 – Рецепттура 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)
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
6PPD	1,0	1,0	1,0
TMQ	6,1	6,1	6,1
Опытный стабилизатор	1,0	1,0	1,0
Смола «Пикар»	49,2	49,2	49,2
Стеарин Т-32	24,6	24,6	24,6
Масло ароматич.основания	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 РVI	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 вулканизованных 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
Сопротивление раздиру, кН/м	96	93
Твердость по Шору А, усл.ед.	при 230С	при 1000С
	59	53
	58	52
Эластичность по отскоку, %	при 230С	при 1000С
	40	48
	40	48
Усталостная выносливость на МРС-2, тыс. циклов	370,8	257,1
Теплообразование по Гудрич, 0С	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. Гидрооксильная 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 230С при 1000С 57 53
Эластичность по отскоку, %	при 230С при 1000С 44 49	Усталостная выносливость на МРС-2, тыс. циклов	331,1
Теплообразование по Гудрич, 0С	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 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:A-2ОП (1:1)	A-2ОП	1000С
24 ч.	мелкие и средние трещины	мелкие трещины	мелкие и средние трещины	1000С
48 ч.	мелкие и средние трещины	мелкие трещины	мелкие и средние трещины	1000С
72 ч.	мелкие и средние трещины	мелкие трещины	средние трещины	1250С
7 ч.	мелкие трещины	мелкие трещины	мелкие и средние трещины	1250С
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.