

Д. Н. Земский, Ю. Н. Чиркова, Н. Н. Логинова

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫЙ СТАБИЛИЗАТОР 6PPD И N,N' - ДИОКИСПРОПИЛИРОВАННЫЙ АНИЛИН***Ключевые слова: антиоксидант, стабилизатор свойств вулканизатов**В работе получены резиновые смеси содержащие стабилизатор 6PPD и N,N' - диоксипропилированный анилин и изучены их физико-механические свойства. Показано, что совместное использование антиоксидантов придает резинам более высокие защитные свойства от различных видов старения.**Keywords: antiozonant, stabilizer properties of vulcanizates**In the paper, rubber compounds containing stabilizer 6PPD and N, N' - dioksipropilirovanny aniline and studied their physical and mechanical properties. It is shown that the combined use of antioxidants adds rubbers higher barrier properties of various kinds of aging.***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 темпы эксплуатации шин, а также одной из главных причин является отсутствие зарубежных и отечественных разработок новых стабилизаторов [1]. Наиболее распространенными стабилизаторами в настоящее время являются следующие: 6PPD, диафен ФП, Новантокс – 8ПФДА, ВТС – 60, ВТС – 150, ДФФД, Ирганокс 1010, Агидол – 2, Ацетонанил Р, Дусантокс IPPD, Santoflex IPPD, Flexzone 3С, Наунард Q, почти все из перечисленных противостарителей являются зарубежными, это говорит о том, что отечественных каучуков и шин не хватает для удовлетворения шинной промышленности России.

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 известных стабилизаторов [3].

Также в настоящее время происходит ужесточение условий эксплуатации автомобильной техники, при интенсивном воздействии различных окислителей на резиновое изделие. В связи с этим предъявляются повышенные требования к физико-механическим свойствам 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 известного промышленного образца стабилизатора 6PPD.

**Экспериментальная часть**

Изготовление резиновых смесей для исследования физико-механических свойств проводилось в соответствии с рецептурой на боковину легковых радиальных шин. Резиновые смеси для боковины легковых радиальных шин изготавливались в отечественном лабораторном резиносмесителе с объемом смесительной камеры 2,5 дм<sup>3</sup> по двухстадийному режиму смешения. Параметры работы резиносмесителя на первой стадии: температура роторов 80<sup>0</sup>С, скорость роторов 50 об/мин, продолжительность смешения под давлением 4 мин; на второй стадии: температура роторов 60<sup>0</sup>С, скорость роторов 30 об/мин, продолжительность смешения под давлением 2 мин.

Первая серия опытов проводилась с использованием известного промышленного стабилизатора 6PPD (N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин) (1 м.ч. на 100 м.ч. каучука).

Вторая серия опытов проводилась в присутствии исследуемого противостарителя А-2ОП (1м.ч. на 100 м.ч. каучука). Структура данного соединения приведена в работе [4].

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

По литературным данным [5] можно отметить, что скорость вулканизации возрастает при введении компонентов обладающих основными свойствами. Так как опытный образец противостарителя А-2ОП имеет большую основность, происходит уменьшение времени достижения вулканизационного плато.

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 pphm; температура – 50<sup>0</sup>С; статическая деформация – 30%; продолжительность испытания – 8 часов.

Третья серия опытов осуществлялась с использованием резиновой смеси, которая представляла собой такую же навеску натурального каучука, как и в предыдущих опытах, но в присутствии исследуемого противостарителя А-2ОП и промышленного образца стабилизатора 6PPD в соотношении 1:1 на 100 м.ч. каучука.

### Обсуждение результатов

По результатам испытаний вулканизованных резиновых смесей содержащих опытные стабилизаторы (таблица 1) видно, что упруго-прочностные свойства в условиях статического нагружения находятся на высоком уровне.

В работе [3] показано, что в резиновых смесях содержащих опытные соединения достигается более однородное распределение наполнителя и как следствие, формируется совершенная структура двух взаимопроникающих сеток наполнителя и каучука. Такая особенность способствует лучшему рассеиванию напряжений в местах локальных дефектов, что позволяет увеличить сопротивление раздиру в среднем на 15%, относительно промышленного стабилизатора.

Потери стабилизаторов при производстве резиновых изделий, а также при физических процессах ограничивают долговременную защиту от термоокислительного и озонного старения. Поэтому определяющим свойством при разработке новых противостарителей должна быть их функциональность. Известно, что подвижность молекулы в матрице резины становится одним из таких параметров, определяющих эффективность действия антиозонантов. Также можно сказать, что это касается не только защитного действия от озона, но и является основной предпосылкой защиты против усталостного разрушения резин.

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 таблице 1.

Условное напряжение и относительное удлинение при разрыве остаются практически на прежнем уровне, несмотря на тип стабилизатора или его дозировки. По табличным данным можно наблюдать некоторое снижение условного напряжения при удлинении 300%. Данный факт можно объяснить некоторым пластифицирующим эффектом проявляемым опытным стабилизатором. Для обеспечения высокой работоспособности боковины легковых радиальных шин необходимо применение низкомодульных резин. Это объясняется тем, что

деформация боковины не зависит от упругих свойств резины, а определяется лишь прогибом шины.

**Таблица 1 – 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.<br>при 23 <sup>0</sup> С<br>при 100 <sup>0</sup> С | 59<br>53 | 58<br>52 |
| Эластичность по отскоку, %<br>при 23 <sup>0</sup> С<br>при 100 <sup>0</sup> С   | 40<br>48 | 40<br>48 |
| Усталостная выносливость на МРС-2, тыс. циклов                                  | 370,8    | 257,1    |
| Теплообразование по Гудрич, <sup>0</sup> С                                      | 65       | 60,3     |

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 имеется наличие подвижных атомов 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. Фениламинная группировка способна к электростатическому взаимодействию, поэтому можно сказать, что она стремится на поверхность резинового изделия.

Также по экспериментальным данным можно отметить резкое возрастание клейкости резиновых смесей с применением опытного противостарителя при увеличении его содержания в резиновой смеси. Данный показатель придает резиновым смесям повышенные конфекционные свойства.

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

Опытный образец стабилизатора 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 *таблица 2* с использованием двух про-

тивостарителей можно сказать, что на 5 % увеличилось сопротивление раздиру, незначительно уменьшилось относительное удлинение при разрыве, на прежнем уровне осталась условная прочность при растяжении. То есть, совместное использование двух противостарителей улучшает все физико-механические свойства резиновых смесей.

**Таблица 2 - 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 <sup>0</sup> С                          | 57               |
| при 100 <sup>0</sup> С                         | 53               |
| Эластичность по отскоку, %                     |                  |
| при 23 <sup>0</sup> С                          | 44               |
| при 100 <sup>0</sup> С                         | 49               |
| Усталостная выносливость на МРС-2, тыс. циклов | 331,1            |
| Теплообразование по Гудрич, <sup>0</sup> С     | 64               |

В таблице 3 представлены свойства резин после озонного старения в присутствии промышленного противостарителя и опытного образца стабилизатора. Стойкость резинового изделия к действию озона оценивали по наличию образующихся трещин на поверхности образцов.

**Таблица 3 – 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 <sup>0</sup> С, 24 ч. | мелкие и средние трещины | мелкие трещины           | мелкие и средние трещины |
| 100 <sup>0</sup> С, 48 ч. | мелкие и средние трещины | мелкие трещины           | мелкие и средние трещины |
| 100 <sup>0</sup> С, 72 ч. | мелкие и средние трещины | мелкие трещины           | средние трещины          |
| 125 <sup>0</sup> С, 7 ч.  | мелкие трещины           | мелкие трещины           | мелкие и средние трещины |
| 125 <sup>0</sup> С, 8 ч.  | мелкие и средние трещины | мелкие и средние трещины | мелкие и средние трещины |

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 в результате испытаний образцов резин на стойкость к действию озона.

## Выводы

В работе показано, что использование третиных оксипропилированных ароматических спиртов придает вулканизатам высокий уровень физико-механических свойств.

В процессах термоокислительного и озонного старения опытный стабилизатор равноценен промышленному антиозонанту 6ppd.

Сочетание промышленного и опытного антиозонантов позволяет увеличить стойкость резин к озонному старению.

## Литература

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. Дорофеева, Ю.Н. Особенности синтеза и эффективность стабилизирующих систем / Ю.Н. Дорофеева, Н.И. Ионова, Д.Н. Земский // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2009. - №3. – с. 52 – 56.
4. Земский, Д.Н. Установление изомерного состава и строения ароматических аминокислот – продуктов β-оксипропилирования анилина и п-аминодифениламина методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н и масс-спектрометрии / Д.Н. Земский, Н.И. Ионова. – М.: ООО «Химпром сегодня». – 2012. - №1. – с.12-19.
5. Ярулина Г.Р. Сравнительный анализ физико-механических свойств вулканизатов, содержащих N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин и N,N'-диоксипропилированный анилин / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – №17, том 15. – с.77-80.
6. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты // Ленинград, 1968. – 464 с.