

УДК 678.4.023

О. В. Карманова, кандидат технических наук, доцент (ВГТА);**Ю. Ф. Шутилин**, доктор технических наук, профессор (ВГТА);**Н. Р. Прокопчук**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой (БГТУ); **А. С. Казакова**, аспирант (ВГТА)**О РОЛИ ГЕТЕРОСВЯЗЕЙ В ПРОЯВЛЕНИИ СИНЕРГИЗМА
БИНАРНОЙ СМЕСИ ДИАФЕН ФП – ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД**

В статье приведены результаты исследований стабилизации полиизопреновых и полибутадиеновых каучуков для сохранения их свойств в процессе хранения и переработки. Каучуки были защищены противостарителями аминного типа – Диафеном ФП; фенольного типа – Агидолом 2 и антискорчингом – фталевым ангидридом. В результате проведения работы были установлены зависимости характеристической вязкости толуольных растворов пленок каучуков и их смесей от времени окисления, а также изменение технологических свойств композиций и физико-механических показатели вулканизатов в зависимости от содержания и природы противостарителей. Выявлено, что применение комбинации Диафена ФП и фталевого ангидрида обеспечивает более эффективную защиту полидиенов от старения при 20 и 100°C. Установлено, что наилучший стабилизирующий эффект проявляется при условии протекания гетеролитических реакций, также определены аддитивные и синергические эффекты при применении смесей различных радикалстабилизирующих соединений.

In article results of researches of stabilization of polyisoprene and polybutadiene rubbers for preservation of their properties in the course of storage and processing are resulted. Rubbers have been filled by antiagers of ammine type – Diafen FP, phenolic type – Agidol 2 and antiscorcher – phthalic anhydride. As a result of work carrying out dependences of characteristic viscosity toluene solutions of films of rubbers and their mixes from oxidation time, and also change technological properties of compositions and physico-mechanical indicators of vulcanizate depending on the maintenance and the nature of antiagers have been established. It is revealed that combination application Diafen FP and phthalic anhydride provides more effective protection of polydienes against aging at 20 and 100°C. It is established that the best stabilizing effect is shown under condition of course of heterolytic reactions, also are established additive and synergetic effects at application of mixes various radicalstabilize compound.

Введение. В силу особенностей своей структуры диеновые каучуки обладают высокой склонностью к окислительному старению, что обуславливает необходимость их стабилизации. В технологии резины широко используются в качестве стабилизирующих добавок противостарители и антискорчинги – органические соединения, содержащие «гетероатомные» комбинации углеродных атомов с не углеродными. Поэтому выбор и обоснование применения эффективных стабилизаторов, обеспечивающих сохранение ценных свойств каучуков, их композиций в процессах переработки, хранения и эксплуатации является актуальной задачей.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовали образцы товарных (промышленных) и очищенных (пересаженных) каучуков, имеющих различную структуру цепей: полиизопрен (далее ПИ) – СКИ-3 (*цис*-1,4 – 97%); полибутадиен (далее ПБ) – СКД титановый (СКДт: *цис*-1,4 – 93%, содержание *транс*-1,4 – 5%, 1,2-звеньев – 2%); защищенных противостарителями аминного типа – Диафеном ФП (далее Д-ФП); фенольного типа – Агидолом 2 (далее А-2) и антискорчингом – фталевым ангидридом (далее ФА).

Объектами исследования также являлись стандартные композиции на основе полидиенов (далее ПД).

Из толуольных 1%-ных растворов каучуков и их смесей с противостарителями получали пленки толщиной 20 мкм на предметных натрий-силикатных стеклах. Термообработку образцов проводили в термостате в течение 0,1–45 ч при 100°C и при 1–40 сут 20°C с периодическим отбором проб (стекол) на испытание.

В кинетике окисления товарных ПД при 20 и 100°C (рис. 1) выявлено 5 зон изменения характеристической вязкости, подтвержденные результатами ИК-спектроскопии: I – индукционный период, II – межмономерная деструкция, III – плато (компенсация процессов деструкции структурированием), IV – термоокислительная деструкция под влиянием кислорода; V – стабилизация молекулярной массы. Имеется корреляция между зоной IV и спадом характеристической вязкости (уменьшением доли CH_2 -групп) и повышением доли CO -групп в пленках ПД. В зонах II и IV у ПИ спад характеристической вязкости ($\Delta[\eta_1]$ и $\Delta[\eta_2]$, дл/г, соответственно) заметно больше, чем у ПБ как при 20°C, так и при 100°C.

Изучаемые типы каучуков являются товарными и содержат противостарители: в СКДт 1,0 мас. ч. Агидола 1 (ГОСТ 14924-75), а СКИ-3 – 1,0 мас. ч. Дусантокса (ГОСТ 14925-79), что делает результаты экспериментов некорректными и затрудняет их интерпретацию вследствие различий в составах реакционной среды и их влияния на окисление.

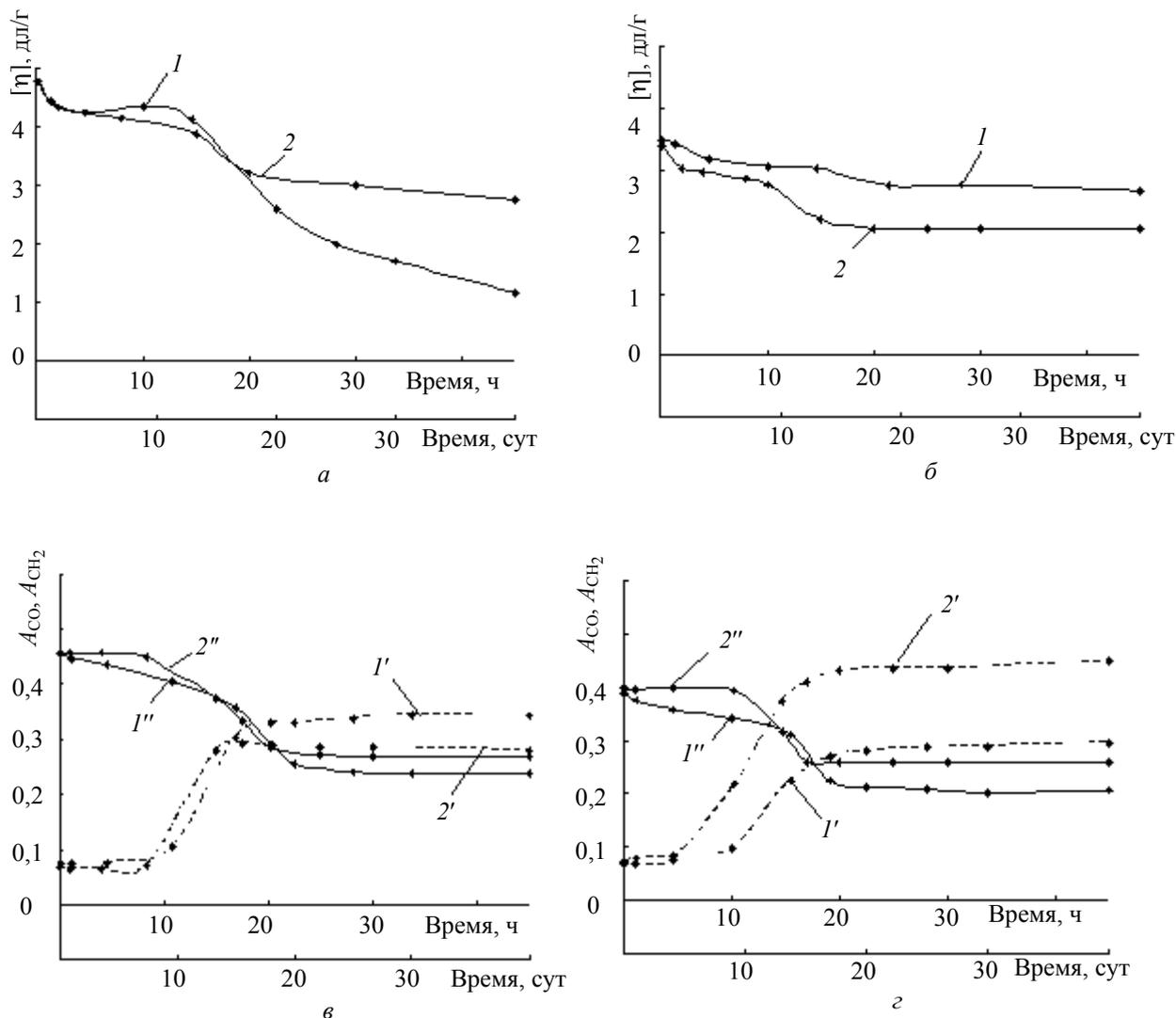


Рис. 1. Зависимости изменения характеристической вязкости (а, б) и оптической плотности (в, г) пленок товарных SKI-3 (а, в) и СКДт (б, г) по группам SO (1', 2') и CH₂ (1'', 2'') от времени окисления: в сутках при 20°C (1); в часах при 100°C (2)

В связи с этим становится актуальным вопрос о получении стабильных результатов, не зависящих от состава каучуков. Поэтому были проведены работы по очистке (пересажению) полидиенов с целью их дальнейшего исследования. Кинетика окисления пересаженных ПД при 20 и 100°C (рис. 2) заметно отличается от таковой для товарных каучуков.

При 100°C кинетика окисления описывается 5 зонами с увеличением $\Delta[\eta]$, дл/г, на этапах II и IV. Испытания прекращаются ввиду потери растворимости образцов, что обозначено на кривых знаком «х». При 20°C у ПД имеется три этапа: 1-й – индукционный период, 2-й – слияние II зоны (межмономерной деструкции) и IV зоны (кислородной деструкции), что подтверждается данными ИК-спектроскопии, и 3-й – взаимокompенсация процессов деструкции структурированием.

Таким образом, в различных физических состояниях (при 20 и 100°C) и в зависимости от наличия или отсутствия противостарителей кинетика окисления ПД претерпевает некоторые изменения, заключающиеся в количестве, продолжительности и интенсивности основных периодов изменения характеристической вязкости.

В ходе исследования товарных и пересаженных каучуков естественно возник вопрос о влиянии различных типов противостарителей на кинетику окисления пересаженных полидиенов и сопоставлении полученных результатов с их товарными аналогами. Пересаженные каучуки были заправлены различными противостарителями в дозировках с целью выявления влияния типа противостарителя, его дозировки и температуры испытания на стабильность полимеров 0,25; 0,5 и 2,0 мас. ч.

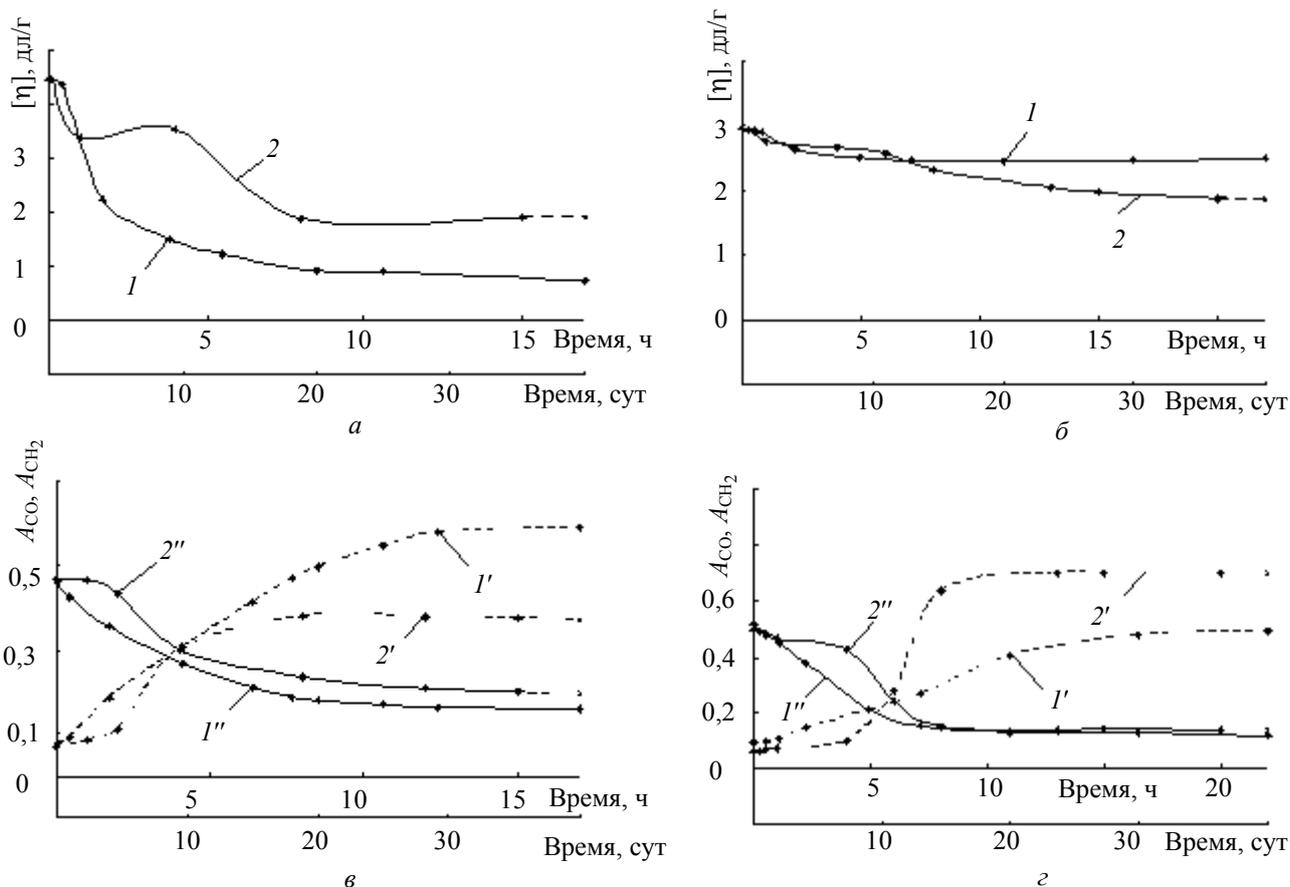


Рис. 2. Зависимости изменения характеристической вязкости (а, б) и оптической плотности (в, г) пленок переосажденного СКИ-3 (а, в) и СКДт (б, г) по группам СО (1', 2') и СН₂ (1'', 2'') от времени окисления: в сутках при 20°C (1); в часах при 100°C (2)

В присутствии применяемых противостарителей и их комбинаций друг с другом и с ФА снижается интенсивность окисления ПД. Применение комбинации Д-ФП и ФА обеспечивает более эффективную защиту ПД от старения при

20 и 10°C. Известно, что прочность полимера изменяется симбатно ее молекулярной массе, поэтому были изготовлены стандартные композиции (резиновые смеси) на основе каучуков СКИ-3 (табл. 1) и СКДт (табл. 2).

Таблица 1

Свойства резиновых смесей и показатели стандартных резин на основе ПИ

Показатели (образец)	СКИ-3 товарный	СКИ-3 переосажденный	СКИ-3 + 1,0 мас. ч. Д-ФП	СКИ-3 + 0,5 мас. ч. Д-ФП + 0,5 мас. ч. ФА
Реометрия Монсанто при 120°C:				
минимальный крутящий момент	1,2	1,0	1,0	1,1
τ_s , мин	0,6	0,6	0,6	0,7
τ_{90} , мин	8,0	5,2	4,4	6,6
τ_5 , мин	5,73	3,93	4,40	>270
Твердость по Шор А, усл. ед.	32	35	32	36
Условная прочность при удлинении 300%, МПа	1,3	1,2	1,2	1,2
Условная прочность при удлинении 500%, МПа	2,4	2,0	2,0	2,0
Условная прочность при разрыве, МПа	12,1	13,0	11,8	14,0
Относительное удлинение при разрыве, %	700	760	730	740
Коэффициент старения K_f	1,1	0,1	0,7	0,9

Таблица 2

Свойства резиновых смесей и показатели стандартных резин на основе ПБ

Показатели (образец)	СКДт товарный	СКДт переса- женный	СКДт + + 1,0 мас. ч. А-2	СКДт + + 1,0 мас. ч. Д-ФП	СКДт + + 0,5 мас. ч. Д-ФП + + 0,5 мас. ч. ФА
Реометрия Монсанто при 150°C:					
минимальный крутящий момент	3,1	3,2	2,9	3,0	3,0
τ_s , мин	4,6	5,6	5,2	4,9	4,7
τ_{90} , мин	20,2	22,6	23,1	16,1	20,1
τ_5 , мин (120°C)	41,0	33,6	36,1	35,2	54,0
Твердость по Шор А, усл. ед	59	63	55	61	61
Условная прочность, МПа					
при удлинении 300%	4,4	5,2	4,7	5,1	5,6
удлинении 500%	10,7	12,1	11,2	11,8	12,4
разрыве	13,6	13,0	9,6	14,5	13,9
Относительное удлинение при разрыве, %	609	550	580	550	555
Коэффициент старения K_f	0,7	0,4	1,1	0,5	0,9

Как видно из данных табл. 1, применение Д-ФП и комбинации Д-ФП и ФА способствует снижению времени достижения оптимума вулканизации относительно товарного ПИ. Время начала подвулканизации резиновых смесей и условная прочность при разрыве заметно возрастают при использовании комбинации Д-ФП и ФА. Вязкость композиций, время начала вулканизации и модули остаются на уровне показателей товарного ПИ. Время достижения оптимума вулканизации минимально для композиций с Д-ФП.

Это объясняется склонностью аминных противостарителей при повышенных температурах вызывать преждевременную вулканизацию резиновых смесей в процессе их приготовления. Комбинация Д-ФП с ФА способствует увеличению времени начала подвулканизации, прочностные показатели при этом остаются на высоком уровне. ФА в данном комплексе способствует снижению активности Д-ФП в нежелательных процессах подвулканизации резиновых смесей.

Динамические характеристики резиновых смесей оценивали по показателю $\text{tg}\delta$ – тангенс угла механических потерь (рис. 3).

Старение осуществлялось в камере прибора RPA2000 в условиях сдвигового деформирования. Режим испытания: 40°C, частота 0,1 Гц, деформация 1000%; режим старения: 30 мин, 100°C, частота 1 Гц, деформация 450%.

Анализ данных рис. 3 показал, что выбранные радикалстабилизирующие добавки лучший эффект проявляют в полибутадиенах.

Закключение. Таким образом, в ходе исследования влияния различных классов противостарителей, их смесей друг с другом и с фталевым ангидридом на окислительное старение пленок полидиенов установлены аддитивные и синергические эффекты при применении смесей различных радикалстабилизирующих соединений. Показано, что синергическое влияние фталевого ангидрида на активность аминного противостарителя в процессах окислительного старения пленок полидиенов обусловлено формированием комбинаций «гетероатомов» в промежуточных продуктах реакции.

Поступила 07.03.2011

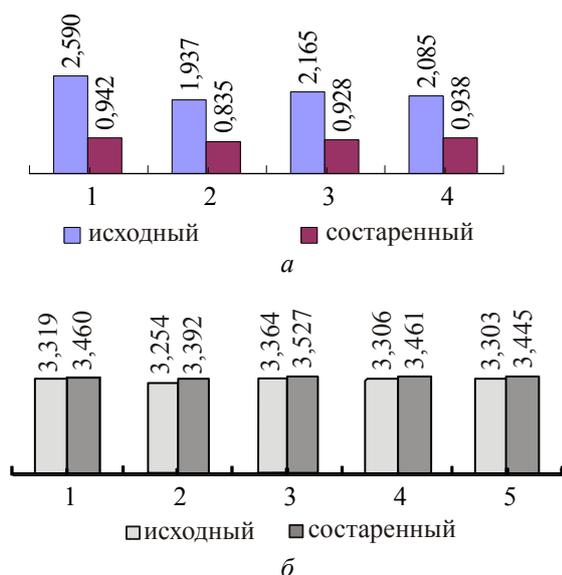


Рис. 3. Зависимости $\text{tg}\delta$ композиций на основе SKI-3 (а) и СКДт (б) от типа радикалстабилизирующих добавок: 1 – товарный; 2 – пересаженный; 3 – 0,5 мас. ч. Д-ФП; 4 – 0,25 мас. ч. Д-ФП + 0,25 мас. ч. ФА; 5 – 0,5 мас. ч. А-2