

3. Гамлицкий Ю.А., Любашевский М.И., Богомолова Н.А., Косичкина М.В. // Материалы I Всесоюзной конф. «Проблемы шин и резинокордных композитов». М.: НИИШП, 1989. С. 151 – 155.
4. Гамлицкий Ю.А., Богомолова Н.А., Швачич М.В. // Материалы Межд. конф. по каучуку и резине. (Москва, 27 авг. – 1 окт. 1994 г.). Т. 4. С. 390 – 399.
5. Гамлицкий Ю.А., Швачич М.В., Власко А.В. // Материалы VI симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов». М.: НИИШП, 1995. С. 63 – 68.
6. Власко А.В., Гамлицкий Ю.А., Швачич М.В., Басс Ю.П. // Там же. С. 46 – 50.
7. Гамлицкий Ю.А., Швачич М.В. // Материалы VII симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов». М.: НИИШП, 1996. С. 22 – 31.

УДК 678.048

### ПРОБЛЕМА ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТАБИЛИЗАТОРОВ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ

Липлянин П.К., Шапко Ж.С. (БГТУ, Минск)

Проблема поиска новых стабилизаторов связана с длительным процессом выбора их строения, способа синтеза, наличия сырьевых источников и способа определения эффективности. Наибольшую потребность в стабилизирующих компонентах испытывает шинная промышленность.

Различные элементы шины в эксплуатационных условиях воспринимают комплекс механических воздействий и внешней среды (кислорода воздуха, влаги, озона). Вследствие теплообразования, сопутствующего деформации резиновых элементов в зоне контакта шины с дорогой, обусловленного внутренним трением в резинах (и в меньшей степени – внешним трением из-за проскальзывания) [1], в деталях шин развиваются повышенные температуры. В результате перечисленных воздействий и повышения температуры в резиновых элементах шины и на поверхностях их контактов происходят деструктивные процессы, изменяющие исходную структуру и механические свойства резин [2 – 4]. Эти процессы обуславливают снижение работоспособности отдельных элементов и всей шины в целом.

Перспективы развития шинной промышленности зависят, прежде всего, от конкурентоспособности шин – их технического уровня и долговечности при эксплуатации. Повышение грузоподъемности автомобилей, скоростей их движения, комфортабельности и безопасности езды усложняет решение этой задачи, поскольку работоспособность шин определяется не только их исходными техническими характеристиками, но зависит также от характера изменений этих характеристик в условиях эксплуатации.

От рационального использования стабилизаторов зависит не только эксплуатационная выносливость шин, но и экономика их производства (стоимость стабилизаторов составляет 3 – 5 % от общей стоимости всех компонентов резиновой смеси). Применяемая в настоящее время стабилизирующая система достаточно дорогостоящая и по многим показателям не соответствует все возрастающим требованиям.

Дальнейшее совершенствование стабилизирующих систем для резин в различных деталях шин должно быть основано на современных представлениях о роли физических и химических факторов при разрушении резин, о механизме защитного действия стабилизаторов с учетом их диффузионных характеристик и реакционной способности, а также механизма и условий деструкции, о влиянии стабилизаторов на формирование вулканизационных структур, механические свойства, износостойкость [5] и стойкость к воздействию озона, особенно при длительной эксплуатации в жестких климатических условиях.

Наибольший интерес для стабилизации вулканизатов представляют алкиларилпроизводные *n*-фенилендиамин (диафен ФП, диафен ФДМБ – Santoflex 13, диафен ДМА – Santoflex 77), которые одновременно являются эффективными антиоксидантами для синтетических каучуков. Однако алкиларилпроизводные *n*-фенилендиамин, имеющие алкильные радикалы с числом углеродных атомов менее шести, легколетучи и вымываются водой в процессе эксплуатации изделий. В гораздо меньшей мере этим недостатком обладают алкиларилпроизводные *n*-фенилендиамин, в которых алкильный радикал содержит шесть и более углеродных атомов [6], однако эффективность многих из них является избирательной для отдельных видов старения и, как правило, ниже эффективности диафена ФП, главный недостаток которого – быстрая миграция и расход при эксплуатации. Поэтому представляют интерес поиск и исследование работоспособности шин, содержащих менее вымываемые и менее летучие стабилизаторы, но не уступающие по эффективности диафену ФП.

Современные расчетные методы квантовой химии, молекулярной механики и динамики позволяют получить полные физико-химические характеристики ароматических аминов на основании их электронного строения [7, 8]. Так, молекулярный индекс реакционной способности (МИРС), т.е. способности вступать в нуклеофильные ( $S_n$ ), электрофильные ( $S_e$ ) и радикальные ( $S_r$ ) взаимодействия (табл. 1), позволяют судить об активности аминов при старении эластомеров, в частности в радикально-цепных процессах окисления. В БГТУ проведены расчеты, которые подтвердили эффективность нового соединения класса диаминов – *N,N'*-дициклогексил-диамино-дифениленметана



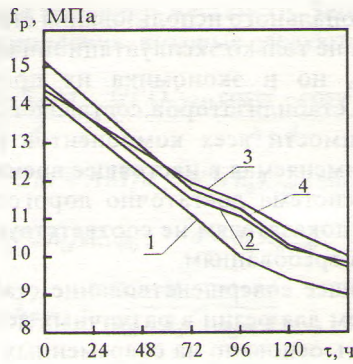


Рис. 1. Изменение прочности при растяжении в процессе термостарения вулканизатов на основе каучуков SKI-3 + СКД (50:50):

1 – без стабилизатора; 2 – резины с диафеном ФП; 3 – резины с диафеном ФДМБ; 4 – резины с ДЦДМ.

(ДЦДМ) в качестве стабилизатора резин. ДЦДМ (табл. 1) имеет сравнительно большие молекулярные индексы реакционной способности и молекулярную массу.

Испытания ДЦДМ в качестве антиоксиданта показали, что резины, содержащие новый стабилизатор, имеют практически такую же стойкость к термоокислению, как и резины, содержащие диафен ФП и диафен ФДМБ, что видно из рис. 1 и 2.

В процессе эксплуатации шинные резины подвергаются многократным циклическим нагрузкам, что приводит к снижению жесткости, прочности, износостойкости и срока службы. Результатом применения проксиоуксидантов является уменьшение скорости изменения исходных свойств и увеличение времени до их разрушения. Испытания показали, что вулканизаты, содержащие ДЦДМ, характеризуются повышенной по сравнению с серийными усталостной выносливостью. В табл. 2 приведены данные об усталостной выносливости резин на основе каучуков SKI-3 + СКД (50 : 50) с различными стабилизаторами в количестве 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Из данных таблицы

Таблица 1. Молекулярные индексы реакционной способности некоторых ароматических аминов

Амин	$S_n$	$S_e$	$S_r$
Изопропиланилин	0,227	6,781	3,504
Циклогексиламин	0,216	10,222	5,218
Дифениламин	0,232	25,960	13,096
N-Изопропил-N'-фенилфенилендиамин-1,4 (диафен ФП)	0,240	18,765	10,987
N-(1,3-Диметилбутил)-N'-фенилендиамин-1,4 (диафен ФДМБ)	0,241	23,535	11,885
N-Фенил-N'-циклогексил-фенилендиамин 1,4 (диафен ФП)	0,241	16,344	11,393
N,N'-Дифенилфенилендиамин-1,4 (диафен ФФ)	0,242	22,545	8,295
N,N'-Дициклогексил-диаминодифенилметан (ДЦДМ)	0,217	42,265	21,240

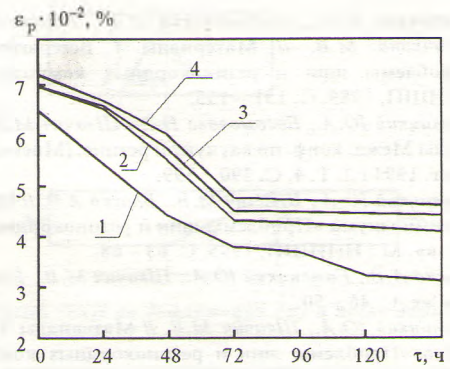


Рис. 2. Изменение относительного удлинения при разрыве в процессе термостарения вулканизатов на основе каучуков SKI-3 + СКД (50:50):

1 – без стабилизатора; 2 – резины с диафеном ФП; 3 – резины с диафеном ФДМБ; 4 – резины с ДЦДМ.

Таблица 2. Усталостная выносливость вулканизатов на основе каучуков SKI-3 + СКД (50:50)

Стабилизатор	Число циклов до появления трещин	Число циклов до разрыва образца	
		$E_{ст} = 0\%$ $E_{дин} = 200\%$	$E_{ст} = 20\%$ $E_{дин} = 200\%$
Без стабилизатора	381000	29500	25000
Диафен ФП	430500	43250	29500
Диафен ФДМБ	445500	48000	38750
ДЦДМ	492500	52000	48750

Таблица 3. Озоностойкость резин с различными стабилизаторами (2 мас. ч.) до и после термостатирования

Стабилизатор	Без термостатирования	Термостатирование, сут			
		1	2	3	4
Без стабилизатора	10	11	13	9	7
Диафен ФП	39	41	45	39	30
Диафен ФДМБ	35	39	43	40	32
ДЦДМ					
порошок	29	36	44	41	35
гранулы, 50 °С	30	36	44	40	36
гранулы, 115 °С	35	42	48	44	41

видно, что введение ДЦДМ в резиновые смеси является эффективным способом увеличения срока службы изделия, особенно в жестких условиях эксплуатации.

Испытания по существующей ускоренной методике ДЦДМ в качестве антиозонанта показали, что он несколько уступает промышленным антиозонантам. При введении его в виде сплава с воском озоностойкость резин практически такая же, как в случае промышленных антиозонантов. Длительные и более жесткие условия испытания резин с ДЦДМ показали, что их устойчивость к действию озона несколько выше, чем у резин, содержащих диафен ФП и диафен ФДМБ, причем эффективность защиты зависит от температуры сплавления гранул. В табл. 3 приведены результаты испытаний на озоностойкость после предварительного термостатирования образцов, содержавших



Таблица 4. Теплообразование образцов с различными стабилизаторами

Стабилизатор	Температура в образце, °С	Остаточная деформация после снятия нагрузки, %	
		через 1 ч	через 24 ч
Без стабилизатора	116	5,2	5,1
Диакен ФП	119	6,9	6,9
Диакен ФДМБ	119	7,6	7,6
ДЦДМ	117	5,2	5,2

ДЦДМ в виде порошка и гранул с различной температурой сплавления. Статическая деформация образцов 20 %, концентрация озона  $10^{-3}$  %, термостатирование проводили при 70 °С – температуре, соответствующей среднестатистической температуре эксплуатации шин.

Как видно из приведенных данных, предварительный прогрев значительно увеличивает озоностойкость резин с ДЦДМ по сравнению с резинами, содержащими диакен ФП и диакен ФДМБ. Этим, вероятно, и обусловлено некоторое увеличение скорости диффузии ДЦДМ, сплавленного с воском, на поверхность изделия с образованием защитной пленки и повышение эффективности действия в более длительный период испытаний. Аналогичные показатели получены и при других температурах термостатирования. Результаты испытаний представляют интерес для изделий, работающих в сложных режимах и жестких климатических условиях.

Высокое внутреннее трение саженнаполненных резин, обуславливающее переход механической энергии деформации в теплоту, а также низкая теплопроводность резин приводят при многократном динамическом нагружении массивных резиновых изделий к теплообразованию. Во избежание расслоения, особенно для подканавочных слоев шин СКГШ, резины должны обладать малым теплообразованием. В табл. 4 приведены результаты испытаний образцов по определению теплообразования методом Гудрича, которые показали, что резины с новым стабилизатором ДЦДМ характеризуются наименьшим теплообразованием по сравнению с резинами, содержащими промышленные антиоксиданты. Это подтверждено стендовыми испытаниями на БШК «Белшина» шины 40.00-57. В подканавочном слое серийной резины зафиксирована температура 122 – 127 °С, а в резине, содержащей ДЦДМ, 111 – 114 °С.

Таким образом, исследование эффективности действия нового соединения класса л-фенилендиаминов по сравнению с применяемыми в промышленности диакеном ФП и диакеном ФДМБ показало, что вулканизаты, содержащие ДЦДМ, имеют повышенную усталостную выносливость, более низкое теплообразование и значительно более стойки к действию озона; стойкость к термоокислению у этих резин практически одинакова. Хотя и не выявлено полной корреляции между индек-

сами реакционной способности и результатами испытаний, при поиске новых стабилизаторов их можно успешно применять взамен существующих, достаточно длительных экспресс-методов оценки эффективности стабилизаторов.

#### Библиографический список

1. Пневматические шины: Сб. статей под ред. П.Ф. Баденкова, В.Ф. Евстратова, Ц.И. Захарченко. М.: Химия, 1969. – 392 с.
2. Murakami S. International Rubber Conference, bull text, Society of Rubber Industry, Japan, 1975. P. 289 – 294.
3. Glijer T. // Przem. Chem. 1989. N 8. S. 363 – 365.
4. Ahagon A., Kida M., Kaidon H. // Rubber Chem. and Technol. 1990. V. 63. N 5. P. 683 – 687.
5. Токарева М.Ю., Каун С.М., Лыкин А.С. Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных резин. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 24 с.
6. Суглобова К.Д., Пиотровский К.Б., Соколова Н.Д. // ЖПХ. 1966. Т. 39. С. 1440 – 1441.
7. Липлянин П.К. // Каучук и резина. 1993. N 5. С. 53 – 54.
8. Шашок Ж.С., Липлянин П.К. // Труды Белорусского гос. техн. университета. Минск, 1994. С. 74 – 77.

УДК 678.048

#### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЙ ИСПЫТАНИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ УПРУГОПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН И РЕЗИНОКОРДНЫХ СИСТЕМ

Сахаров М.Э., Власко А.В., Парицкая Э.А., Гамлицкий Ю.А., Басс Ю.П. (НИИШП, Москва)

В НИИШПе разработан компьютеризированный вулканизационно-испытательный комплекс «ТЕМП-1», который предназначен для экспресс-контроля качества вулканизованных резин и резинокордных систем в процессе производства. Испытания проводятся с использованием неизотермической вулканизации и в условиях напряженно-деформированного состояния, приближенного к реальному. Комплекс может быть использован при проведении научно-исследовательских работ, при изучении влияния рецептуры резиновых смесей и технологических факторов на процесс вулканизации шин.

Комплексе состоит из пульта управления «ТЕМП-1», установки для вулканизации и испытаний «ПРЕСС-8.1И», установки для вулканизации «ПРЕСС-8.1В» и вычислительного комплекса. Более подробно установки серии «ПРЕСС» описаны ранее [1, 2].

При испытании резин на установке «ПРЕСС-8.1И» имеются два существенных отличия от требований ГОСТ 270-75 «Определение прочностных свойств резин при растяжении»: первое – на установке «ПРЕСС-8.1И» испытания проводятся автоматич-