

Ж. С. Шашок, доцент; Н. П. Побединская, инженер;
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

ВЛИЯНИЕ ИМИДОВ КАНИФОЛЕТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ АДДУКТОВ НА КИНЕТИКУ ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

The influence of the imides of rosin-terpadienmaleic adducts on kinetics of vulcanization of unfilled rubber mixes the basis on the rubber SKI-3 has been research.

Особое место среди продуктов лесохимического производства занимают живица и канифоль, содержащие смоляные кислоты. В связи с широким спектром областей применения канифоли спрос на нее всегда очень высокий.

Вторичная переработка канифоли (модификация) позволяет придать ей ряд новых полезных свойств и значительно улучшить качество выпускаемой продукции. Создается возможность экономить канифоль и более полно удовлетворять нуждающиеся в этом продукте отрасли промышленности. Важное место среди модифицированных канифолей занимают аддукты ее смоляных кислот с диенофильными веществами (малеиновым ангидридом и малеиновой кислотой) [1].

Смоли (модифицированные канифоли и терпеноидномалеиновые аддукты), полученные на основе терпеноидного сырья, находят широкое применение в резиновых смесях для улучшения их технологических свойств [2].

Канифоль и сосновую смолу используют главным образом для повышения клейкости резиновых смесей. Одновременно они оказывают пластифицирующее действие, обеспечивают лучшее диспергирование наполнителей. В некоторых случаях эти вещества способны активизировать процесс вулканизации, а иногда выступать в качестве замедлителей подвулканизации. Канифоль, например, значительно ускоряет низкотемпературную вулканизацию хлоропреновых каучуков серного регулирования. В резиновых смесях на основе СКИ и комбинации НК-БСК, вулканизуемых серой в присутствии тиазольных ускорителей, канифоль играет роль антискорчинга.

Защита резиновых смесей от преждевременной вулканизации является в настоящее время одной из наиболее важных проблем, стоящих перед резиновой промышленностью [3].

Подвулканизация резиновых смесей обусловлена главным образом образованием в полимере пространственной структуры, в основном в результате взаимодействия его с серой и другими вулканизирующими агентами. Скорость процесса подвулканизации, как и вулканизации, зависит от природы полимера, вулканизирующих агентов, ускорителей вулканизации, наполнителей и некоторых других химических активных компонентов резиновой смеси.

Преждевременная вулканизация сопровождается уменьшением пластичности смесей, что затрудняет их обработку и отрицательно сказывается на свойствах готовых изделий. На современных предприятиях процессы смешения, шприцевания, каландрирования протекают при высоких температурах, что резко повышает опасность потери пластических свойств резиновых смесей. Кроме того, широкое применение активных высокодисперсных печных марок технического углерода, а также производных *п*-фенилендиамина – противостарителей – способствует увеличению склонности смесей к подвулканизации.

Преждевременную вулканизацию – можно предотвратить тремя способами:

- путем применения ускорителей с высокой критической температурой действия или большим индукционным периодом вулканизации;

- использованием цеолитов (молекулярных сит) с адсорбированными молекулами ускорителей вулканизации;

- введением в состав смесей некоторых органических веществ – замедлителей подвулканизации (антискорчингов), которые увеличивают время до начала вулканизации.

Любой способ защиты резин от подвулканизации должен обеспечивать увеличение продолжительности нахождения резиновой смеси в вязкотекучем состоянии при температурах переработки и отсутствие влияния или минимальное влияние на скорость вулканизации, а также на физико-механические свойства вулканизатов.

Наиболее широкое применение на практике нашел третий способ, поскольку при современных интенсивных методах переработки даже сульфенамидные ускорители замедленного действия не обеспечивают требуемой длины индукционного периода, а применение цеолитов тормозится малой их стабильностью при хранении и ограниченным кругом ускорителей, которые они могут эффективно адсорбировать [4].

Применение замедлителей вулканизации не только дает возможность получить требуемый индукционный период, но и восстановить технологические свойства резиновых смесей, безопасность которых в отношении преждевременной вулканизации является критической.

Таким образом, изыскание новых эффективных антискорчингов следует осуществлять с учетом рассмотренных причин подвулканизации и взаимосвязей между ингибирующей активностью соединений в качестве замедлителей подвулканизации и их строением.

В рамках совместных работ с ИХНМ НАН Беларуси на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов проводятся исследования влияния имидов канефолетерпеномалеиновых аддуктов (КТМА) на свойства эластомерных композиций. В качестве объектов исследования использовали ненаполненную резиновую смесь на основе каучука СКИ-3 и имиды КТМА в дозировках 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мас. ч. Образцами сравнения являлись резиновые смеси, содержащие промышленные антискорчинги – фталевый ангидрид и сантогард РVI.

В таблице рассмотрена кинетика вулканизации исследуемых резиновых смесей, которая определялась на виброреометре ODR-2000 (ML – минимальный крутящий момент, дНм; MN – максимальный крутящий момент, дНм; tMN – время достижения максимального крутящего момента, мин; ts2 – время, необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы, мин; t50 – время, необходимое

для увеличения крутящего момента на 50% от разницы максимального и минимального крутящих моментов, мин; t90 – время, необходимое для увеличения крутящего момента на 90% от разницы максимального и минимального крутящих моментов, мин; RH – скорость вулканизации, дНм/мин; ΔS – разница между максимальным и минимальным крутящими моментами, дНм; tRH – время достижения максимальной скорости вулканизации, мин).

Результаты исследования показывают, что при введении в резиновую смесь имидов КТМА с увеличением их дозировки оптимальное время вулканизации увеличивается, а скорость вулканизации снижается.

При введении в резиновую смесь имиды 1 с увеличением дозировки время вулканизации повышается от 18,52 до 21,03 мин, за исключением имиды 1-1,0 (18,02 мин). При этом скорость вулканизации понижается от 1,88 до 1,0 дНм/мин.

С увеличением дозировки имиды 2 время вулканизации повышается от 17,18 до 20,33 мин, а скорость вулканизации уменьшается. Максимальное значение скорости вулканизации 2,03 дНм/мин у имиды 2-0,5, а минимальное значение 1,08 дНм/мин у имиды 2-2,0.

Таблица

Результаты исследования влияния имидов КТМА на кинетику вулканизации резиновых смесей

Шифр резиновой смеси	Показания реометра								
	ML	MN	tMN	ts2	t50	t90	Rh	ΔS	tRh
Без добавок	1,92	13,62	28,99	1,96	4,28	16,07	2,34	11,70	2,32
Фталевый ангидрид	0,53	10,5	29,0	5,77	9,63	21,3	0,89	10,0	5,85
Сантогард РVI	0,57	10,3	28,9	7,25	10,2	19,6	1,36	9,69	7,30
Фталевый ангидрид + канифоль	0,47	8,30	28,9	7,34	11,7	23,6	0,54	7,83	6,87
Сантогард РVI + канифоль	0,39	8,54	28,9	7,58	10,9	21,2	0,72	8,15	7,68
Имид 1-0,5	0,58	11,13	28,84	3,85	6,72	18,52	1,88	10,55	19,64
Имид 1-1,0	1,83	11,11	29,00	3,91	6,42	18,02	1,35	9,28	4,18
Имид 1-1,5	1,36	12,07	28,99	4,24	7,73	20,22	1,20	10,71	4,96
Имид 1-2,0	1,30	11,40	28,99	4,54	8,36	21,03	1,00	10,10	4,81
Имид 2-0,5	1,25	13,46	28,98	3,25	6,13	17,18	2,03	12,21	3,56
Имид 2-1,0	1,45	13,27	28,97	3,18	6,19	17,72	1,81	11,82	3,52
Имид 2-1,5	1,34	12,54	28,94	3,60	6,61	19,06	1,50	11,20	4,21
Имид 2-2,0	1,28	11,24	28,99	4,54	8,03	20,33	1,08	9,96	4,98
Имид 3-0,5	1,85	12,30	28,99	2,84	4,58	14,24	2,32	10,45	3,09
Имид 3-1,0	1,53	12,98	28,99	3,04	5,94	17,35	1,86	11,45	3,17
Имид 3-1,5	1,15	12,24	28,99	3,35	6,52	18,60	1,55	11,09	3,70
Имид 3-2,0	1,50	12,47	28,97	4,03	7,58	19,90	1,33	10,97	4,20
Имид 4-0,5	1,72	13,23	28,99	2,89	5,25	15,20	2,23	11,51	3,19
Имид 4-1,0	1,54	13,21	28,98	3,15	6,21	17,70	1,73	11,67	3,56
Имид 4-1,5	1,46	12,49	28,97	2,90	5,47	17,48	1,90	11,03	3,07
Имид 4-2,0	1,35	11,71	28,99	3,38	6,24	18,97	1,50	10,36	3,65

Введение имида 3 в дозировках от 0,5 до 2,0 мас. ч. приводит к увеличению времени вулканизации (от 14,24 до 19,90 мин). Скорость вулканизации уменьшается от 2,32 до 1,33 дНм/мин.

Добавление имида 4 в дозировках от 0,5 до 2,0 мас. ч. приводит к увеличению времени вулканизации, за исключением имида 4-1,0 (17,70 мин). Скорость вулканизации при этом снижается, кроме имида 4-1,0 (1,73 дНм/мин).

Максимальное значение времени вулканизации составляет 21,03 мин (образец с имидами 1-2,0), а минимальное время вулканизации равно 14,24 мин (образец с имидами 3-0,5). Максимальное значение скорости вулканизации – 2,32 дНм/мин (имида 3-0,5), что только на 0,02 дНм/мин меньше, чем для образца сравнения. Минимальное значение скорости вулканизации составляет 1,0 дНм/мин для имида 1-2,0.

Таким образом, введение имида канифоле-терпеномалеиновых аддуктов в резиновую смесь на основе СКИ-3 приводит к увеличению оптимального времени вулканизации, т. е. полимерная композиция более длительный период пребывает в вязкотекучем состоянии, а это

значит, что исследуемые добавки являются замедлителями подвулканизации. Для получения более полной информации о влиянии имида КТМА на кинетику вулканизации планируется проведение исследований с использованием в качестве эластомерной матрицы наполненных производственных резиновых смесей.

Литература

1. Ключев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Канифоле-терпеномалеиновые аддукты: получение, свойства и применение // Изв. НАН Беларуси – Мн., 2005. – № 3. – С. 110–119.
2. Ключев А. Ю. Канифоле-терпеномалеиновые аддукты: получение, свойства и применение // Тез. докл. 17-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Казань, 2003. – Т. 3. – С. 48.
3. Харчевников В. М. Ингредиенты резиновых смесей: Конспект лекций. – Л.: Химия, 1982. – 56 с.
4. Гринберг А. А., Золотаревская А. К. Замедлители подвулканизации: / ЦНИИТЭнефтехим. – М., 1970. – 35 с. – (Обзор. сер. «Производство шин, РТИ и АТИ»).