

Ж. С. Шашок, ст. преподаватель; А. В. Касперович, ст. преподаватель;
Н. П. Побединская, инженер; И. Н. Прокопчук, студент; Е. П. Козинец, студент

ПРИМЕНЕНИЕ СТАБИЛИЗАТОРА МШ-66 В РЕЦЕПТУРЕ РЕЗИН НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

It is studied the possibility of using new stabilizer in rubber mixtures on the basis of rubber BNKS-28. It is determined the influence of new combinations of new stabilizer with industrial diafen FP on kinetic vulcanization and change of strength indicators in the process of warm aging.

Развитие промышленности в настоящее время невозможно без качественных материалов. Одними из наиболее широко применяемых материалов являются полимерные композиции на основе эластомеров, что требует постоянного повышения их качества и увеличения срока эксплуатации.

Полимерные материалы под влиянием различных воздействий претерпевают необратимые изменения, приводящие к частичной или полной потере основных свойств, определяющих их широкое применение в современной технике. Эти изменения могут происходить под действием кислорода, тепла, света, озона, механических усилий, радиации и т. д. Совокупность процессов, вызывающих изменение свойств полимера во времени, называется процессом старения.

Старение можно частично или полностью предотвратить с помощью ряда мероприятий, которые принято называть стабилизацией полимеров:

- введением специальных добавок, способных полностью или частично ингибировать процессы, приводящие к старению;
- путем модификации полимерной цепи;
- физическими методами, способствующими образованию надмолекулярных структур, повышающих стойкость полимера к тому или иному виду старения.

Наиболее распространен первый из перечисленных методов. Однако в настоящее время нет универсального стабилизатора, способного ингибировать все виды старения [1].

На кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов в течение нескольких лет проводились научные работы по определению эффективности действия соединений пространственно-затрудненных аминов в качестве стабилизаторов эластомерных композиций [2]. На основании результатов исследований нескольких десятков веществ было выбрано наиболее перспективное соединение – МШ-66. Эффективность действия нового противостарителя определялась при введении его в шинные резиновые смеси на основе каучуков общего назначения (НК, СК(М)С, СКД).

Целью данной работы было исследование защитного действия МШ-66 в эластомерных композициях на основе каучука специального назначения БНКС-28. Основные свойства БНКС зависят от содержания в них связанного нитрила акриловой кислоты (НАК). С увеличением его содержания повышаются прочностные свойства, твердость, износостойкость, стойкость к набуханию в алифатических средах, стойкость к тепловому старению. В то же время, существенно снижается эластичность и морозостойкость, повышается теплообразование при многократных деформациях. Рецептuru резиновой смеси представлена в табл. 1.

Таблица 1
Рецептура резиновой смеси
на основе БНКС-28 для производства
формовых резиновых изделий

Наименование ингредиентов	Дозировка на 100 мас. ч. каучука
БНКС-28	100,00
Тиурам Д	0,60
Сульфенамид Ц	2,00
N,N-дитиодиморфолин	2,20
Белила цинковые	5,00
Кислота стеариновая	2,00
Диафен ФП	1,00
Ацетонанил Р	2,00
Углерод технический П-234	30,00
Углерод технический П-803	85,00
Пластификатор ДБФ	8,50
Пластификатор масло ПН-6	0,06
Канифоль	3,00
Ангидрид фталевый	0,60
Итого	242,00

В резиновую смесь вводились комбинации диафена ФП : ПЗА в соотношении 1 : 4, 2 : 3, 3 : 2, 4 : 1. Общее содержание стабилизирующей системы составляло для резиновой смеси на основе БНКС-28 1 мас. ч. В качестве образцов сравнения использовались резиновые смеси и вулканизаты, содержащие промышленный стабилизатор диафен ФП.

Для получения резин с заданным комплексом свойств необходимо обеспечить определенную степень поперечного сшивания каучука путем введения в резиновые смеси вулканизирующих веществ. При этом число образовавшихся поперечных связей будет зависеть от природы каучука, природы и содержания вулканизирующего вещества, ингредиентов, входящих в состав резиновой смеси.

Введение различных ингредиентов даже в небольших количествах способно ускорить или затормозить процесс вулканизации. В связи с этим представляло интерес изучить влияние пространственно-затрудненных аминов на кинетику вулканизации резиновых смесей, используемых для производства резинотехнических изделий. В табл. 2 приведены данные, полученные на реометре ОДР 2000 (при температуре вулканизации 143°C) при исследовании резиновой смеси на основе каучука БНКС-28.

Данные таблицы показывают, что оптимальное время вулканизации для всех исследуемых резиновых смесей составляет немногим более 8 мин. Так, для резиновой смеси, содержащей промышленный стабилизатор, оптимальное время вулканизации (t_{90}) равно 8,45 мин, а для резиновой смеси, содержащей комбинацию диафена ФП + МШ-66 в соотношении 2 : 3, это время составляет 8,03 мин. Наибольшее оптимальное время вулканизации имеет резиновая смесь, содержащая комбинацию диафен ФП + МШ-66 в соотношении 4 : 1, — 8,88 мин. Резиновая смесь, не содержащая стабилизатор, имеет оптимальное время вулканизации 9,13 мин.

Скорость вулканизации исследуемых резиновых смесей, содержащих различные

комбинации диафен ФП + МШ-66, составляет 12,23–13,21 dNm/мин.

Таким образом, результаты исследования на реометре ОДР 2000 показали, что введение в резиновую смесь соединения класса пространственно-затрудненных аминов МШ-66 не оказывает значительного влияния на кинетику вулканизации резиновой смеси и не требует изменения технологических режимов вулканизации для получения высококачественного изделия.

Предварительное исследование соединений класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) показало, что они являются стабилизаторами комплексного действия и обеспечивают защиту резин от различных видов старения.

Эффективность действия МШ-66 в качестве термостабилизатора определялась по изменению физико-механических показателей вулканизатов путем термостарения образцов в термощкафу при 100°C в течение 120 ч. В табл. 3 приведены результаты исследований резин на основе БНКС-28 до и после термостарения.

Как видно из таблицы, резины, содержащие исследуемый стабилизатор в комбинации со стабилизатором диафеном ФП, в меньшей степени подвержены тепловому старению по сравнению с резинами, содержащими только диафен ФП.

Наибольшую защиту вулканизатов от теплового старения обеспечивают комбинации диафен ФП + МШ-66 в соотношении 2 : 3 (условная прочность при растяжении составляет 14,9 МПа, относительное удлинение при разрыве — 100%) и диафен ФП + МШ-66 в соотношении 4 : 1 (условная прочность при растяжении составляет 14,8 МПа, относительное удлинение при разрыве — 100%).

Таблица 2

Кинетика вулканизации исследуемых резиновых смесей

Наименование показателя	Состав стабилизирующей системы					
	Без стабилизатора	Диафен ФП	Диафен ФП : МШ-66 4 : 1	Диафен ФП : МШ-66 3 : 2	Диафен ФП : МШ-66 2 : 3	Диафен ФП : МШ-66 1 : 4
Минимальный крутящий момент M_L , dNm	7,93	7,91	8,06	8,56	8,26	8,12
Время начала вулканизации t_s , мин	3,62	3,24	3,49	3,43	3,16	3,67
Время достижения заданной степени вулканизации t_{50} , мин	6,25	5,31	5,78	5,69	5,37	5,78
Оптимальное время вулканизации t_{90} , мин	9,13	8,45	8,88	8,82	8,03	8,20
Скорость вулканизации R_v , dNm/мин	12,28	14,25	13,04	13,21	12,23	12,42

Изменение физико-механических показателей резин на основе БНКС-28 в процессе теплового старения (100°C, 120 ч)

Тип стабилизирующей системы	До старения		После 120 ч старения при 100°C	
	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Без стабилизатора	12,7	150	8,3	60
Диафен ФП	14,9	180	14,1	90
Диафен ФП + МШ-66 1 : 4	14,7	170	14,9	80
Диафен ФП + МШ-66 2 : 3	13,9	160	14,5	80
Диафен ФП + МШ-66 3 : 2	14,2	160	14,9	100
Диафен ФП + МШ-66 4 : 1	14,4	160	14,8	100

Резины, содержащие промышленный стабилизатор, имеют более низкие показатели после старения – условная прочность при растяжении составляет 14,1 МПа, относительное удлинение при разрыве – 90%).

Таким образом, исследования показали, что необходимая защита резин на основе каучука БНКС-28 от теплового старения обеспечивается при введении комбинации диафен ФП : МШ-66 в соотношении 2 : 3 и 4 : 1.

Литература

1. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. – М.: Химия, 1980. – 264 с.
2. Свобович И. Н., Кудинова Г. Д., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С. Новые противостарители аминного типа // Каучук и резина. – 1999. – № 6 – С. 15–17.