ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ РЕЗИН С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРОКАТЕХИНА

Е.П. Усс¹, Ж.С. Шашок¹, О.А. Кротова¹, Я.А. Васьков¹, О. И. Шадыро², Г. А. Ксендзова²

¹УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь; ²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, Республика Беларусь

The parameters of spatial structure of vulcanizates with phenolic stabilizing additives of various types and dosages was studied by vibrational rheometry and equilibrium swelling methods. It has been found that the density of vulcanization net depends significantly on the quantitative and qualitative content of the experimental phenolic stabilizers.

Стабилизация является одним из эффективных способов сохранения свойств полимерных материалов в условиях их переработки, хранения и эксплуатации. Наиболее распространенным способом стабилизации полимеров является введение в них стабилизаторов, которые снижают скорости химических процессов, приводящих к старению полимеров [1]. Фенольные стабилизаторы находят широкое применение в эластомерных материалах в связи с их низкой токсичностью и достаточно высокой эффективностью антиокислительного действия. Механизм действия фенольных стабилизаторов сводится к обрыву процесса окисления по реакциям с пероксидными радикалами [2, 3].

Целью работы являлось исследование влияния природы и дозировки стабилизирующих добавок фенольного типа на особенности формирования пространственной структуры вулканизатов. Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических изопренового (СКИ-3) и бутадиенового (СКД) каучуков, применяемые для производства формовых резинотехнических изделий. В качестве стабилизирующих добавок использовались производные пирокатехина с циклоаминометильными и фенилазометиновым фрагментами, которые вводились в резиновые смеси в дозировках 1,0 и 2,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Образцом сравнения являлась резиновая смесь с промышленным стабилизатором – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (ионол, ВНТ), который применялся в равнозначных дозировках с опытными добавками.

Влияние стабилизирующих добавок на параметры вулканизационной сетки исследуемых резин оценивали методами вибрационной реометрии и равновесного набухания.

Показатель ΔS , определяемый как разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, косвенно характеризует плотность сшивания резин [4]. Установлено, что значение показателя ΔS при введении промышленного стабилизатора ионола в наполненную резиновую смесь в дозировке 1,0 мас.ч. составляет 19,34 дН·м. При этом значения данного показателя для эластомерных композиций с опытными добавками в аналогичной дозировке изменяются в пределах 17,48–19,07 дН·м. Наибольшее значение показателя ΔS (22,06 дН·м) определено при использовании стабилизатора с фенилазOMETиновой группой. Выявлено, что при увеличении дозировки промышленного стабилизатора до 2 мас.ч. происходит незначительное изменение разницы между максимальным и минимальным крутящими моментами (изменение составляет 1,3%). Однако для композиций с производными пирокатехина наблюдается уменьшение данного показателя на 6,4–27,3% по сравнению с образцом с ионолом. Таким образом, результаты исследования показали, что применение производных пирокатехина в составе наполненных эластомерных композиций оказывает влияние на параметры процесса структурирования эластомерных композиций. Изменение параметра ΔS может быть связано с участием добавок в образовании действительного агента вулканизации и их влиянием на протекание различных стадий вулканизации в эластомерных композициях.

Показатели пространственной сетки исследуемых вулканизатов рассчитывали также по уравнению Флори-Ренера на основании данных равновесного набухания образцов в толуоле [4]. Исследование характеристик пространственной структуры резин показало, что для образцов с промышленной стабилизирующей добавкой в дозировках 1,0 и 2,0 мас.ч. значения плотности сшивки ν составляют $11,2 \cdot 10^{-5}$ и $11,7 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ соответственно, а значения данного показателя для образцов с опытными добавками в зависимости от их количественного содержания находятся в диапазоне $5,5 \cdot 10^{-5}$ – $12,2 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. При этом с увеличением дозировки ионола плотность сшивки резин практически не изменяется, а для образцов с исследуемыми стабилизаторами происходит увеличение показателя ν . Определено, что густота пространственной структуры для резины со стабилизатором, содержащим фенилазOMETиновый фрагмент, находится примерно на одном уровне с образцом сравнения. В то же время для образцов с циклоаминометильны-

ми фрагментами установлены более низкие (до $9,7 \text{ моль/см}^3$) значения плотности сшивания по сравнению с резиной, содержащей ионол ($\nu = (11,2-11,7) \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$).

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований можно предположить, что выявленные изменения параметров пространственной структуры резин при использовании в их составе опытных стабилизирующих добавок на основе производных пирокатехина с циклоаминометильными и фенилазо-метиновым фрагментами могут быть связаны с их участием в формировании поперечных связей в процессе вулканизации. При этом плотность вулканизационной сетки существенно зависит от количественного и качественного содержания опытных стабилизаторов.

Литература

1. Химическая энциклопедия: в 5 т.; гл. ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая Российская энцикл., 1995. Т. 4. 639 с.
2. Загоскина Н. В., Бурлакова Е. Б. Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: монография. М.: Научный мир, 2010. 399 с.
3. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учеб. для вузов. М.: Истек, 2009. 502 с.
4. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМА ВУЛКАНИЗАЦИИ

Ж.С. Шашок¹, Е.П. Усс¹, А.А. Габрус², С.Н. Каюшников²

¹УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь, ²ОАО «Белшина», г. Бобруйск, Республика Беларусь

The article is devoted to the study of influence of temperature-time vulcanization parameters on the change in such performance characteristics of tread rubbers as Shore A hardness and abrasion resistance. The objects of research were filled elastomeric compositions based on natural rubber with semi-effective and efficient vulcanizing systems. It was found that the use of an effective vulcanizing system in tread rubbers for all investigated temperature-time parameters of vulcanization leads to an increase in Shore A hardness and a decrease abrasion of heat-aged rubbers.