

ЗАЩИТА ШИННЫХ РЕЗИН СТАБИЛИЗАТОРАМИ КЛАССА ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ

**Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С.,*
Прокопович В.П., Климовцова И.А.****

***Белорусский государственный технологический университет,
**НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета**

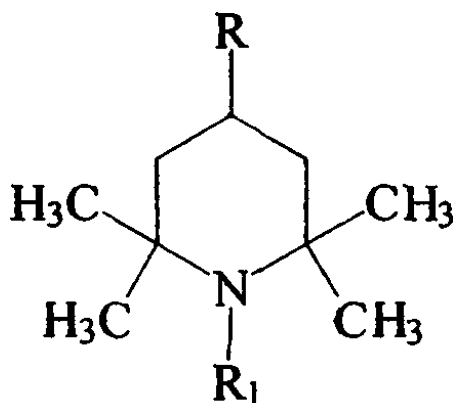
Разрушение резиновых изделий в результате старения и утомления может быть в значительной степени заторможено при использовании активных химических соединений, получивших название стабилизаторов резин [1]. Выбор стабилизаторов при эксплуатации изделий должен обеспечить сохранение свойств материала, изготовленного на основе каучука.

В отечественной шинной промышленности в настоящее время наиболее широко применяются стабилизаторы класса диаминов: диафен ФП (N-фенил-N'-изопропил-p-фенилендиамин) и сантофлекс-13 (N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-p-фенилендиамин). В Республике Беларусь в настоящее время нет предприятий, занимающихся производством стабилизаторов для резиновой промышленности. Все необходимые ингредиенты закупаются за рубежом, поэтому проблема замены импортных стабилизаторов на более дешевые отечественные является наиболее актуальной для снижения себестоимости продукции и повышения ее конкурентоспособности.

В рамках совместных работ БГТУ и НИИ ФХП БГУ проводятся исследования эффективности действия соединений класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) в качестве стабилизаторов полимеров. Синтез новых стабилизаторов осуществляется с использованием аммиака, ацетона и отходов производства диметилтерефталата (ПО «Химволокно», г. Могилев) и метиметакрилата (ПО «Полимир», г. Новополоцк). При их получении использовано более простое технологическое оборудование, значительно меньшее количество реагентов и растворителей, снижены энергетические затраты на производство, что уменьшает их стоимость по сравнению с вышеназванными промышленными стабилизаторами. Кроме того, синтезированные продукты являются нетоксичными и не окрашивающими полимерный материал.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности использования некоторых веществ класса ПЗА в качестве термостабилизаторов и противоутомителей шинных резин.

Исследованные стабилизаторы МШ-8 и МШ-27 имеют общую формулу



ПЗА - вещества, в составе молекулы которых присутствует 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновая группа [2 – 5].

Для исследований были использованы стандартные резиновые смеси на основе промышленного НК, а также промышленная резиновая смесь, используемая для изготовления беговой части протектора СКГШ. Рецептуры представлены в табл. 1 и 2.

Ввод стабилизаторов и вулканизирующей группы осуществлялся на лабораторных вальцах. Вулканизацию смесей проводили на гидравлическом вулканизационном прессе с электрообогревом плит по оптимальным режимам.

Предварительные исследования, проведенные с использованием стандартных резиновых смесей показали, что новые противостарители, введенные в индивидуальном виде, ингибируют процесс термоокисления резин и по ингибирующему действию превосходят диафен ФП. Однако при исследовании усталостной выносливости (250 циклов/мин в отсутствие статической составляющей) установлено, что резины с синтезированными противостарителями уступают резинам с диафеном ФП. Поскольку диафен ФП, согласно литературным данным [6], является одним из наиболее эффективных противоутомителей, имело смысл исследовать новые противостарители в комбинации с ним с целью повышения усталостной выносливости резин.

Суммарное содержание комбинации противостарителей составило 2,0 мас.ч., при этом с ростом дозировки диафена ФП до 2,0 мас.ч. количество нового противостарителя снижалось от 2,0 мас.ч. в соответствии со схемой «бинарный состав – свойство», обычно используемой при поиске синергизма. Соотношение компонентов в рамках комбинации диафена ФП с новым противостарителем составляло 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1 (0,4:1,4; 0,8:1,2; 1,2:0,8 и 1,6:0,4 мас.ч. соответственно).

Таблица 1

Рецептура стандартных резиновых смесей

Наименование ингредиентов	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука
Сера	1,0
Дибензтиазолилдисульфид (альтакс)	0,6
Дифенилгуанидин	3,0
Стеариновая кислота	1,0
Оксид цинка	5,0
Стабилизатор	2,0

Таблица 2

Рецептура резиновой смеси 48 Бел 8066 для изготовления беговой части протектора СКГШ

Наименование ингредиентов	Содержание, мас.ч. на 100 мас. ч. каучука,
НК, I – II с, П – 27 I	100,13
Сера	1,60
Сульфенамид М	1,20
Белила цинковые	3,00
Стеариновая кислота	3,00
Высокоароматическое масло Пластар 20К/2	8,00
Канифоль сосновая	6,00
Специальная смесь микровоска и парафинового воска «Suppos», «Bloomic»	2,00
Диафен ФП	1,00
Сантофлекс-13	1,00
Кремнекислотный наполнитель Ultrasil – VH - 3	20,00
Углерод технический П – 245 (ПМ – 105)	40,00
Итого:	186,93

По изменению прочности и относительного удлинения стандартных резин при термоокислении (табл. 3) установлено, что с увеличением содержания диафена ФП в комбинациях эффективность их защитного действия при термоокислении снижается, а показатель усталостной выносливости растет.

Таблица 3

Изменение физико-механических показателей после старения
и усталостная выносливость стандартных резин

Показатель	диафен ФП	МШ-8	МШ-27	диафен ФП + МШ-8				диафен ФП + МШ-27А			
				1:4	2:3	3:2	4:1	1:4	2:3	3:2	4:1
K_f	0,62	0,9	1,2	0,79	0,46	0,42	0,33	0,93	0,86	0,63	0,56
K_e	0,86	0,9	0,9	0,93	0,83	0,77	0,78	0,86	0,90	0,88	0,82
$E_{дин}$	24,0	12,0	15,7	18,0	19,0	22,0	23,0	25,5	26,5	26,0	26,0

Примечание. K_f – коэффициент сохранения прочности после старения; K_e – коэффициент сохранения относительного удлинения после старения; $E_{дин}$ – усталостная выносливость, тыс. циклов при $\epsilon_{дин} = 200\%$.

Рецептура промышленной резиновой смеси для изготовления беговой части протектора СКГШ в качестве химических стабилизаторов содержит комбинацию диафена ФП (1,0 мас.ч.) и сантофлекса-13 (1,0 мас.ч.). Намн была проведена их замена на комбинации диафена ФП с МШ-8 и МШ-27 по вышеописанной схеме. Общее содержание комбинаций составляло 2,0 мас.ч.

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что комбинация диафена ФП с МШ-27 осуществляет равноценную защиту протекторной резины от термоокисления и усталостной выносливости только при соотношении 4:1.

Таблица 4

Изменение физико-механических показателей после старения
и усталостная выносливость протекторных резин

Показатель	диафен ФП+ сант.-13	диафен ФП	МШ-8	МШ-27	диафен ФП + МШ-8				диафен ФП + МШ-27			
					1:4	2:3	3:2	4:1	1:4	2:3	3:2	4:1
K_f	0,47	0,37	0,33	0,18	0,28	0,45	0,41	0,38	0,22	0,20	0,28	0,43
K_e	0,62	0,61	0,53	0,41	0,55	0,58	0,61	0,54	0,42	0,45	0,58	0,54
$E_{дин}$	28,6	26,8	14,3	13,8	28,5	30,5	33,3	37,0	16,8	22,6	21,8	24,0

Примечание. Обозначения см. в примечании к табл. 3.

Резины, содержащие комбинацию диафена ФП с МШ-8 при соотношениях 2:3 и 3:2 по показателям теплового старения находятся на уров-

не промышленной резины, содержащей комбинацию диафена ФП с сантофлексом-13, а по показателю усталостной выносливости превосходят ее.

Из представленных данных видно, что введение наполнителя в эластомерную композицию оказывает значительное влияние на физико-механические показатели вулканизатов, а также на защитное действие новых стабилизаторов.

Показано, что новые стабилизаторы МШ-8 и МШ-27 класса ПЗА в комбинации с диафеном ФП в протекторных резинах оказывают ингибирующее действие при термоокислении и многократных деформациях растяжения при конкретных их соотношениях в комбинации. Возможна корректировка соотношения стабилизаторов в комбинации в зависимости от рецептуры резиновой смеси.

Дальнейшее исследование синтезированных стабилизаторов является перспективным направлением на пути расширения ассортимента стабилизаторов, применяемых в резиновой промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Токарева М.Ю., Кавун С.М., Лыкин А.С. Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных резин. М: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
2. Пат. 5096948 США, МКИ⁵ С 08 К 5/34. Resistant resin compositions.
3. А.с. 254186 ЧССР, МКИ⁴ С 08 К 5/34. Термостабилизатор.
4. Gray Robert L. // Plastic Engineering. 1991, V.47, № 6, P.21-23.
5. Bigger Stephen W., Scheirs John, Delatycki Oskar // Macromol. Chem. Macromol. Symp. 1993, V.70, P.445-454.
6. Справочник резинщика. М.: Химия, 1971. – 608 с.

PROTECTION OF TIRE RUBBERS BY STABILIZERS OF SPACE-HAMPERED AMINES CLASS

Svibovich I.N., Procopchuk N.R., Shashok G.S.*,
Prokopovich V.P., Klimovtsova I.A.**

(*Belorussian State Technology University,

**Belorussian Scientific Research Center of physico-chemical problems of Belorussian State University)

New stabilizers of space-hampered amines class for rubbers are prepared. We have tested the effectiveness of these stabilizers in combination with Diaphen FP in thermal degradation and at multiple deformations of rubbers. Some of them are more efficient than industry stabilizers.