

678
Ш-32

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 678.4.046/0.48

ШАШОК Жанна Станиславовна

**РАЗРАБОТКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО ДИАМИННОГО СТАБИЛИЗАТОРА**

05.17.06 - Технология и переработка пластических масс,
эластомеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1998

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете.

Научные руководители: кандидат технических наук,
доцент Липлянин П.К.;

доктор химических наук,
профессор Прокопчук Н.Р.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Круль Л.П.;

кандидат технических наук
Коляго Г.Г.

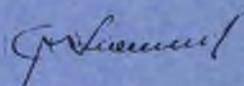
Оппонирующая организация Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(Технический университет)

Защита состоится «16» июни 1998 г. в 14⁰⁰ часов
на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.04 в Белорус-
ском государственном технологическом университете, 220630,
г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
государственного технологического университета.

Автореферат разослан «14» мая 1998 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций
кандидат технических наук



В.Б. Снопков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Проблема увеличения срока эксплуатации изделий на основе эластомеров - одна из важнейших в резиновой промышленности. В связи с этим разработка и использование новых стабилизаторов является актуальной задачей.

В настоящее время в резиновой промышленности Республики Беларусь наиболее широко применяются стабилизаторы класса диаминов, закупаемые по импорту. Несмотря на все достоинства этих соединений, имеется ряд недостатков, связанных с их "непроизводительными" потерями, а именно вымываемость и летучесть в процессе эксплуатации. Помимо этого, эти ингредиенты закупаются за рубежом за валютные средства. В этой связи разработка эластомерных композиций, содержащих импортозамещающий более дешевый и эффективный стабилизатор является целесообразной с экономической и технической точек зрения. В рамках совместных работ сотрудников кафедры ТНС и ППМ с ИФОХ НАН РБ и БГУ были разработаны синтезы производных диаминодифениленметанов. Наибольший практический интерес из синтезированных производных представляло соединение N,N' - дициклогексилдиамино-п-дифениленметан (ДЦДМ), так как при организации производства стабилизатора в Республике Беларусь необходимо учитывать не только эффективность действия вещества, но и наличие сырьевой базы.

Связь с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа выполнена в соответствии с заказом Государственного концерна "Белнефтехим" (договор № 93-108 "Применение эффективных стабилизаторов для шинных резин"), а также входит в программу "Полимер" по теме: "Развитие принципов рецептуростроения полимерных материалов технического назначения на основе эластомеров и пластиков с улучшенными эксплуатационными свойствами" (Распоряжение Президиума АНБ №190 от 02.12.96 г. - головная организация ИФОХ НАН РБ).

Цель и задачи исследования. Цель настоящей работы заключается в обосновании и разработке рецептур эластомерных композиций с равноценными техническими свойствами путем применения нового импортозамещающего и дешевого стабилизатора ДЦДМ.

Для достижения поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

1. Изучить влияние введения нового диаминного стабилизатора на процесс окисления каучуков.

2. Определить основные пластозластические и физико-механические свойства шинных резин, содержащих ДЦДМ.

3. Отработать рецептуры с использованием нового вещества ДЦДМ в качестве антиозонанта, противоутомителя и термостабилизатора.

4. Произвести оценку влияния стабилизаторов на долговечность эластомерных композиций.

5. Оценить диффузионную способность ДЦДМ и изменение физико-механических показателей шинных резин в процессе вымываемости.

6. Провести опытные и промышленные испытания нового диаминного стабилизатора.

Научная новизна полученных результатов. Получены новые эластомерные композиции с использованием импортозамещающего стабилизатора ДЦДМ. Показано, что применение нового стабилизатора не повлечет за собой изменений технологических режимов процессов приготовления резиновых смесей и вулканизации, что имеет важное значение с экономической и технологической точек зрения.

Установлено, что введение ДЦДМ в эластомерную композицию позволяет повысить усталостную выносливость резин в 1,6 раза, долговечность в 2 раза, по сравнению с применяемым в промышленности стабилизатором диафеном ФП. Данные результаты согласуются с расчетами молекулярных индексов реакционной способности в радикальных процессах для данных соединений (соотношение значений молекулярных индексов реакционной способности для диафена ФП и ДЦДМ составляет 1:1,79). Однако совпадение расчетных и экспериментальных данных наблюдается только при испытаниях в области низких температур, так как эффективность действия нового стабилизатора в качестве ингибитора процесса окисления каучуков и термостабилизатора практически одинакова по сравнению со стабилизаторами, применяемыми в промышленности.

Показано, что пластозластические свойства резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов с новым стабилизатором находятся практически на одном уровне, а теплообразование меньше, по сравнению с образцами, содержащими промышленные стабилизаторы.

Разработан метод введения ДЦДМ в эластомерную композицию, позволяющий увеличить озоностойкость вулканизатов.

Практическая значимость полученных результатов. Научные результаты были использованы при разработке рецептуры эластомерных композиций на БШК "Белшина". Исследования показали, что вулканизаты, содержащие ДЦДМ, характеризуются в сравнении с серийными повышенной усталостной выносливостью, более низким теплообразованием и меньшими потерями на гистерезис при практически одинаковой стойкости к термоокислению. Отработанная методика введения ДЦДМ в эластомерные композиции позволяет увеличить озоностойкость, особенно при длительных режимах испытаний. На Кричевском заводе резиновых изделий и Копыльском заводе резинотехнических изделий были получены положительные результаты при испытании нового стабилизатора в рецептурах обувных резин.

Межотраслевым институтом независимой экспертизы инвестиционных проектов проведена экспертиза проекта «Создание опытного производства стабилизатора резиновых смесей» и получено подтверждение о рентабельности организации производства стабилизатора.

Экономическая значимость полученных результатов. Экономическая значимость полученных результатов состоит в следующем:

1. Импортозамещение, позволяющее сократить расходы валютных средств;

2. Лидерство цен – отпускная цена нового стабилизатора будет ниже при стабильно высоких качественных характеристиках. Цена 1 тонны ДЦДМ составляет - 4500 дол.США, а стоимость диафена ФП - 5030 дол.США, диафена ФДМБ - 4800 дол.США.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Разработка рецептур эластомерных композиций, содержащих импортозамещающий и эффективный стабилизатор ДЦДМ.

2. Комплексное сравнительное исследование новых рецептур с серийными.

3. Поиск оптимального пути введения ДЦДМ в эластомерные композиции.

4. Результаты экспериментальных и промышленных испытаний эластомерных композиций, содержащих ДЦДМ.

Личный вклад соискателя. Автор лично занимался планированием эксперимента, реализацией его в лабораторных и промышленных условиях, обработкой и обсуждением полученных результатов, подготовкой докладов и публикаций. Все экспериментальные исследования и расчеты выполнены автором на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. На БШК "Белшина" опробована возможность введения стабилизатора в шин-

ные резины и была изготовлена опытная шина размера 40.00-57. Производственные испытания возможности использования нового стабилизатора в рецептуре обувных резин были проведены на Кричевском заводе резиновых изделий и Копыльском заводе резино-технических изделий. Все экспериментальные и промышленные проверки эффективности стабилизатора ДЦДМ проходили при непосредственном и активном участии автора.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы доложены на научно-технических конференциях Белорусского государственного технологического университета (Минск, 1994-1997 гг.), II-ой и IV-ой Российской научно-практической конференции резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее" (Москва, 1995 г., 1997 г.), Международных научно-технических конференциях "Интеграция высшей школы, науки и производства" (Днепропетровск, 1996 г.) и "Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе" (Минск, 1997г.), 7-ом и 3-ом Симпозиумах "Проблемы шин и резинокордных композитов. Дорога, шина, автомобиль" (Москва 1996 - 1997 гг.).

Опубликованность результатов. Основные результаты исследований изложены в 11 статьях, 3 тезисах докладов конференций и заявке на патент РБ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, 7 приложений и изложена на 158 страницах, содержит 25 иллюстраций на 22 страницах, 33 таблицы на 25 страницах, 7 приложений на 29 страницах, 153 литературных источников на 12 страницах. В приложениях приводятся: акты опытно-промышленной проверки эффективности стабилизатора ДЦДМ; материалы экспертизы инвестиционного проекта «Создание опытного производства стабилизатора резиновых смесей»; отзывы на инвестиционный проект БШК «Белшина» и Белорусского государственного концерна по нефти и химии «Белнефтехима», подтверждающие целесообразность организации производства стабилизатора в Республике Беларусь.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Аналитический обзор. Первая глава посвящена обзору литературных источников по проблеме стабилизации эластомерных композиций. Рассмотрена роль механических и химических факторов при разрушении эластомеров. Приведены основные механизмы тер-

монокислительного и озонозащитного действия диаминовых стабилизаторов. Основная масса опубликованных работ освещает проблему стабилизации резин путем подбора оптимальной стабилизирующей системы и метода ее введения.

Кроме того, целью большинства исследований служило определение достоинств и недостатков диаминовых стабилизаторов наиболее широко применяемых в настоящее время в шинной промышленности.

Анализ информационных источников показал, что разработка новых диаминовых стабилизаторов и подбор оптимальной рецептуры стабилизирующей системы является наиболее перспективным и целесообразным направлением.

2. Методическая часть. В главе изложены методики проведения исследований и обоснование выбора объектов исследования. При выборе объектов были использованы результаты расчета молекулярных индексов реакционной способности некоторых диаминов. Данный расчет позволяет значительно сократить число веществ и время предварительной оценки эффективности действия соединения в качестве стабилизатора. При выборе стабилизатора исходили также из доступности сырья и физического состояния полученного продукта. В качестве основного объекта исследования было выбрано соединение – ДЦДМ, а также два промышленных стабилизатора сравнения – диафен ФП (N - изопропил, N' - фенилен-п-фенилендиамин) и диафен ФДМБ (N -(1,3 диметилбутил)-N' -фенил-п-фенилендиамин).

Резиновые смеси были изготовлены на основе каучуков НК, СКИ-3 (ГОСТ 23492-79), СКД (ГОСТ 19920.1-74) в лабораторных и производственных смесителях.

Для исследования ингибирующего действия антиоксидантов при окислении каучуков использовали многоканальную окислительную установку.

Пластоэластические, физико-механические и прочие показатели эластомерных композиций определяли в соответствии со стандартными методиками. В процессе экспериментальных исследований использовали методы: ИК-спектроскопию, рентгено-фазовый анализ, растровую электронную микроскопию.

Долговечность резин была определена по оригинальной экспресс-методике, базирующейся на проведении термоокислительной деструкции вулканизатов в поле растягивающего механического напряжения.

Относительная ошибка измерений при использовании вышеизложенных методик не превышает 2 – 5 % с надежностью 0,95.

3. Экспериментальная часть. На основании литературных данных выявлено, что одним из критериев предварительной оценки эффективности стабилизаторов является величина индукционного периода окисления. В результате исследований были получены кинетические кривые окисления каучуков при дозировке 0.3 мас.ч. антиоксиданта на 100 мас.ч. каучука. Исследование эффективности действия некоторых добавок в качестве антиоксидантов показало, что по величине индукционного периода соединения располагаются в следующем ряду:

ДЦДМ > N,N' -диизопропилдиамино- п- дифениленметан > диафен ФДМБ > диафен ФП > N,N' -дифенилдиамино- п - дифениленметан.

Результаты определения индукционного периода диаминовых соединений согласуются с полученными значениями индексов реакционной способности в радикальных процессах, хотя не наблюдается полная корреляция между экспериментальными и расчетными данными. Полученные значения величины индукционного периода подтвердили правильность выбора основного объекта исследования. Все дальнейшие исследования были проведены только с использованием одного стабилизатора ДЦДМ.

В ходе эксперимента были получены графические зависимости индукционного периода окисления каучуков от концентрации стабилизатора. Стабилизаторы вводились в каучуки СКИ-3 и СКД в дозировках 0.5; 1.0; 1.5, 2.0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Исследования кинетики поглощения кислорода эластомером с различными стабилизаторами показали, что эффективность ДЦДМ в качестве антиоксиданта возрастает с увеличением дозировки (рис.1), т.е. новый стабилизатор является эффективным ингибитором процесса окисления эластомеров, аналогично стабилизаторам применяемым в промышленности.



Рис.1. Зависимость индукционного периода окисления каучука СКИ-3 от концентрации стабилизатора при $T = 140^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 760 \text{ мм.рт.ст.}$: 1 - диафен ФП, 2 - диафен ФДМБ, 3 - ДЦДМ.

Известно, что ингредиенты резиновой смеси оказывают значительное влияние на кинетику вулканизации. На "Реометре - 100" фирмы Монсанто были сняты кинетические кривые процесса вулканизации при температурах 143 и 155 °С. Резиновые смеси были изготовлены на основе каучуков СКИ-3 и СКД (в соотношении 50:50). Стабилизаторы вводились в количестве 2.0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Кинетические кривые и расчетные данные позволили сделать вывод, что кинетика вулканизации резиновой смеси, содержащей новый диаминный стабилизатор, аналогично кинетике резиновых смесей, содержащих промышленные стабилизаторы и при их замене на ДЦДМ не потребуются изменения технологических режимов вулканизации резиновых смесей.

Методом равновесного набухания было определено влияние введения ДЦДМ на образование поперечных сшивок. Расчет числа поперечных связей показал, что новый стабилизатор не уменьшает число сшивок в эластомерной композиции.

Установлено, что вулканизаты с ДЦДМ имеют несколько выше значения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, одинаковые значения эластичности по отскоку и сопротивлению подвулканизации, вязкость по Муни, пластичность по Карреру и твердость по Шору у резин с ДЦДМ аналогичны по сравнению с резинами, содержащими стабилизаторы сравнения.

Повышение стойкости резин к озонному старению достигается введением в них антиозонантов и восков. Экспериментально показано, что предварительное сплавление ДЦДМ с воском ЗВ-1 в соотношении 75:25 приводит к увеличению озоностойкости вулканизатов.

При этом установлено, что температура сплавления оказывает влияние на повышение стойкости эластомерных композиций к действию озона. Наибольшие показатели по озоностойкости достигаются при введении гранул приготовленных при 115 °С, т.е. температуре плавления стабилизатора. Показано, что при введении в эластомерную композицию ДЦДМ в виде гранул (температура сплавления 115 °С) в равном эквимолярном соотношении по отношению к диафену ФП, достигается равноценная защита резин от воздействия озона.

Использование обработки ускоренными электронами резин также приводит к улучшению озоностойкости вулканизатов, содержащих стабилизаторы (см. табл. 1.). Обработке подвергались резиновые смеси (рез.см.) и вулканизаты на их основе (вулк.). Наилучшие показатели достигаются при дозе облучения 15 МРад. При данной дозе облучения не происходит ухудшения прочностных показателей.

Таблица 1

Озоностойкость вулканизатов на основе СКИ-3 + СКД (в мин.) с различными стабилизирующими системами в зависимости от дозы облучения (концентрация озона $5 \cdot 10^{-4}$ об.%, $\epsilon_{\text{стаб}} = 20\%$)

Доза облучения МРад	Комбинация стабилизаторов (мас.ч.)			
	ДЦДМ (1.0) + Ацетоанил Р (2.0)		Диафен ФП (1.0) + Ацетоанил Р (2.0)	
	рез.см.	вулк.	рез.см.	вулк.
0	-	120	-	135
5	145	150	150	156
10	200	205	210	215
15	235	270	260	270

Для получения более полной характеристики поведения стабилизатора в полимерной композиции образцы подвергались дополнительному термостатированию при температурах 50, 70, 90 °С. Выбор температуры осуществлен исходя из среднестатистических данных о разогреве шины.

Установлено, что с течением времени падение показателя озоностойкости у вулканизатов, содержащих ДЦДМ, наименьшее по сравнению с вулканизатами, содержащими промышленные стабилизаторы (см. табл. 2). Такая зависимость наблюдается при всех трех температурах термостатирования.

Таблица 2.

Озоностойкость резин с различными стабилизаторами (2 мас.ч.) до и после термостатирования при 90 °С

Стабилизатор	Озоностойкость образцов (мин.)				
	Без термостатирования	Термостатирование, сут.			
		1	2	3	4
Без стабилизатора	4	8	8	8	5
Диафен ФП	20	22	27	20	17
Диафен ФДМБ	18	21	25	18	16
ДЦДМ	18	20	28	23	21

Таким образом, испытания вулканизатов, содержащих ДЦДМ, при более жестких условиях показали, что новый стабилизатор практически не уступает по эффективности как антиозонант промышленным стабилизаторам.

Важным фактором, существенно влияющим на срок эксплуатации резиновых изделий, является способность противостоять многократным циклическим нагрузкам.

Установлено, что введение ДЦДМ в эластомерную композицию значительно повышает усталостную выносливость шинных резин, а также сопротивление разрастанию трещин, что вполне согласуется с известным механизмом защитного действия эффективных диаминных стабилизаторов, которые способны принимать участие в реакциях выроджденного разветвления гидроперекисей, накапливающихся в устьях дефектов в процессе утомления.

Как следует из представленных результатов (табл.3), при различных условиях испытания вулканизаты с новым диаминным стабилизатором ДЦДМ имеют более высокую усталостную выносливость (стабилизаторы введены в эластомерную композицию в количестве 2.0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука). При чем изменение условий испытания в наименьшей степени сказывается именно на вулканизатах с ДЦДМ, так при $\epsilon_{\text{стат}} = 0\%$ отличие показателей по сравнению с диафеном ФДМБ и диафеном ФП составляет 8 – 12 %, а при $\epsilon_{\text{стат}} = 20\%$ это различие уже составляет 26 – 60 %.

Таблица 3
Усталостная выносливость резин на основе СКИ-3 и СКД
(в соотношении 50:50)

Стабилизатор	Количество циклов до разрыва образца при $\epsilon_{\text{стат}} = 0\%$, $\epsilon_{\text{дин}} = 200\%$	Количество циклов до разрыва образца при $\epsilon_{\text{стат}} = 20\%$, $\epsilon_{\text{дин}} = 200\%$
Без стабилизатора	29500	25000
Диафен ФП	43250	29500
Диафен ФДМБ	48000	38750
ДЦДМ	52000	48750

Анализ данных, полученных в процессе теплового старения при различных условиях, показал, что вулканизаты, содержащие новый стабилизатор, в меньшей степени подвержены действию температуры и кислорода воздуха (рис.2). Поскольку причиной ухудшения прочностных свойств в процессе термоокислительной деструкции является снижение доли эластически активных цепей сетки, то вероятно, применение ДЦДМ приводит к уменьшению длины кинетической цепи окисления.

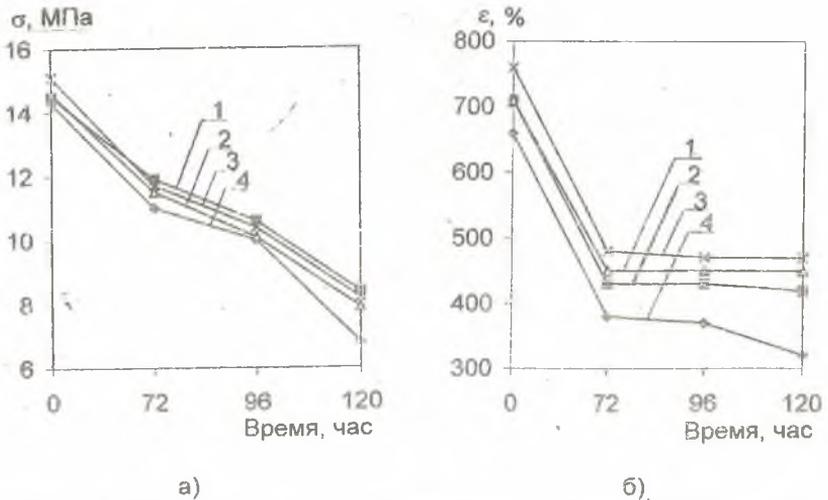


Рис. 2. Изменение физико-механических показателей вулканизатов в процессе теплового старения (100 °С): 1 - диафен ФП, 2 - диафен ФДМБ, 3 - ДЦДМ, 4 - без стабилизатора.

а) условная прочность при растяжении;

б) относительное удлинение при разрыве.

Впервые экспресс-методом определена долговечность эластомерных композиций. Сопоставительный анализ полученных данных показал, что ДЦДМ при том же массовом содержании в композиции, что и диафен ФП (1.0 мас.ч.) превосходит последний по эффективности повышения долговечности резин более чем в 2.0 раза. В данном исследовании впервые удалось оценить влияние природы, концентрации и способа введения стабилизатора на энергию активации деградации и долговечность эластомерной композиции. Установлено, что введение ДЦДМ в виде гранул (сплав стабилизатора с воском ЗВ-1 в соотношении 3:1) приводит к наибольшему повышению долговечности вулканизата.

При эксплуатации шин, пребывающих определенный период в контакте с мокрым дорожным покрытием и при повышенных температурах (в результате саморазогрева и внешнего трения) происходит вымывание стабилизатора. Это связано не только с диффузионной способностью, но и со способностью образовывать растворимые в воде соли. Анализ показателей относительного удлинения при разрыве

ве и условной прочности при растяжении до и после вымывания показал, что резины, содержащие новый стабилизатор, в меньшей степени подвержены воздействию воды, по сравнению с резинами, в рецептуру которых входят промышленные стабилизаторы. Этот результат подтверждает предположение многих авторов о том, что применение стабилизатора с большей молекулярной массой позволяет избежать "непроизводительных" потерь в процессе эксплуатации.

Рентгено-фазовым методом были получены данные о кристалличности полимера при введении различных стабилизаторов. В качестве образцов были использованы наполненные сшитые эластомерные композиции на основе комбинации каучуков НК и СКД (в соотношении 70:30) и ненаполненные на основе СКИ-3. Стабилизаторы вводились в количестве 1.5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Как видно из представленных рентгенограмм (рис.3), при введении в эластомерные композиции стабилизаторов класса диаминов не происходит изменений в структурообразовании полимера, т.е. для всех эластомерных композиций в интервале

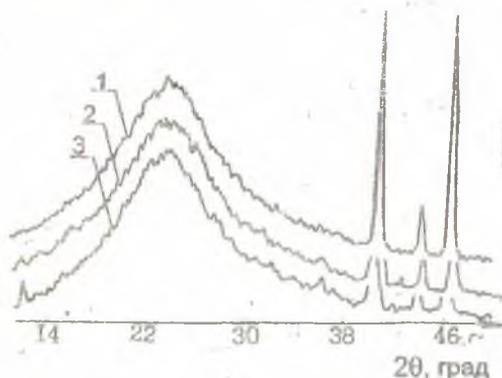


Рис.3. Рентгенограммы образцов
1) без стабилизатора; 2) диафен ФП;
3) ДЦДМ.

рассеивания имеется аморфное гало с максимумом при $20\sim 24^\circ$. Данный характер кривой наблюдается для всех исследуемых ненаполненных и наполненных эластомерных композиций.

Исследования образцов эластомерных композиций при помощи растрового электронного микроскопа показали (рис.4), что структура с ДЦДМ занимает промежуточное положение по сравнению с диафеном ФП и диафеном ФДМБ, т.е. удельная поверхность развита меньше чем у образца с диафеном ФП, но превосходит диафен ФДМБ. Однако, в основном все структуры схожи между собой.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования показали, что замена промышленных стабилизаторов на исследуемый ДЦДМ не оказывает значительное влияние на структуру эластомерных композиций.

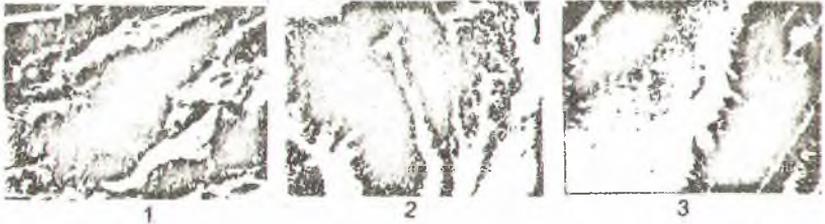


Рис.4. Электронно-микроскопические снимки структуры образцов на основе НК и СКД при увеличении в 500 крат (1 см = 20 мкр); 1 – диафен ФП; 2 – диафен ФДМБ; 3 – ДЦДМ.

Помимо высоких прочностных показателей шинные резины должны обладать хорошей проводимостью тепла и низким теплообразованием. По методу Гудрича было определено теплообразование резин (см.табл.4).

Таблица 4
Теплообразование резин по методу Гудрича

Стабилизатор	Температура в образце, °С	Остаточная деформация в образце после 1 часа снятия нагрузки, %	Остаточная деформация в образце после 24 часов снятия нагрузки, %
Без стабилизатора	116	5.2	5.1
Диафен ФП	119	6.9	6.9
Диафен ФДМБ	119	7.6	7.6
ДЦДМ	117	5.2	5.2

Как следует из представленных результатов, эластомерные композиции с ДЦДМ характеризуются меньшим теплообразованием. Аналогичные результаты были получены при проведении стендовых испытаний шины размера 40.00-57 на БШК "Белшина".

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние нового диаминного стабилизатора ДЦДМ на процесс окисления каучуков. Установлено, что ДЦДМ по эффективности действия в качестве антиоксиданта не уступает промышленным стабилизаторам.

2. Исследована кинетика вулканизации резиновых смесей с ДЦДМ, а также влияние стабилизатора на образование поперечных сшивок в резинах. Установлено, что замена промышленных стабилизаторов на ДЦДМ не требует изменений технологических режимов вулканизации, что подтверждается также расчетом числа поперечных связей в 1 см^3 вулканизата.

3. Показана возможность повышения озоностойкости вулканизатов содержащих ДЦДМ, введением его в эластомерную композицию в виде гранул, полученных сплавлением с воском при температуре плавления стабилизатора. Введение антиозонантов этим методом и в равном эквимолярном соотношении, по отношению к диафену ФП, позволяет получить равноценную защиту резин от действия озона. Применение обработки ускоренными электронами также приводит к повышению озоностойкости вулканизатов. Найдена оптимальная доза облучения при которой озоностойкость вулканизатов с ДЦДМ и диафеном ФП практически одинакова. Установлено, что при более жестких условиях испытания резин к действию озона падение показателя озоностойкости у эластомерных композиций с ДЦДМ наименьшее по сравнению с композициями, содержащими стабилизаторы сравнения (при введении стабилизаторов в равном весовом соотношении).

4. Установлено, что вулканизаты с ДЦДМ обладают повышенной усталостной выносливостью (в 1,6 раза), долговечностью (в 2 раза), по сравнению с применяемым в промышленности стабилизатором диафеном ФП. Данные результаты согласуются с расчетами молекулярных индексов реакционной способности в радикальных процессах для данных соединений (соотношение значений молекулярных индексов реакционной способности для диафена ФП и ДЦДМ составляет 1:1,79). Однако совпадение расчетных и экспериментальных данных наблюдается только при испытаниях в области низких температур, так как эффективность действия нового стабилизатора в качестве термостабилизатора (температура испытания $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше) практически одинакова по сравнению со стабилизаторами, применяемыми в промышленности.

5. Замена промышленных стабилизаторов на ДЦДМ, по данным рентгено-фазового анализа и электронной микроскопии, не оказывает значительного влияния на структурообразование композиций на основе кристаллизующихся каучуков.

6. Установлено, что вулканизаты с ДЦДМ в меньшей степени подвержены вымываемости. Выявлено, что эластомерные композиции с новым диаминым стабилизатором обладают более низким теплообразованием по сравнению с композициями, содержащими промышленные стабилизаторы. Полученные результаты подтверждаются стендовыми испытаниями шины 40.00-57.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Шашок Ж.С., Липлянин П.К. Сравнительная оценка эффективности нового стабилизатора ДЦДМ как антиоксиданта и противоиомотителя шинных резин /Сб. Труды БГТУ.- Минск, 1994, Выпуск 2.- С.74 - 77.

2. Шашок Ж.С., Липлянин П.К., Соколов А.Н. Сравнительная оценка эффективности стабилизатора ДЦДМ как антиоксиданта и противоиомотителя шинных резин /2-ая Российская научно-техническая конференция резинщиков "Сырьё и материалы для резиновой промышленности: Настоящее и будущее": Тез.докл.конф.- Москва, 1995.- С. 94 - 95.

3. Липлянин П.К., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Паплевко И.Г. Влияние стабилизаторов на долговечность эластомерной композиции для шин //Материалы, технологии, инструмент.-1996, № 1.- С. 24 - 25.

4. Шашок Ж.С., Липлянин П.К. Влияние строения стабилизатора на физико-механические показатели шинных резин /Сб. Труды БГТУ.- Минск, 1996, Выпуск 3.- С. 106 - 109.

5. Липлянин П.К., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С. Прогнозирование повышения долговечности шинных резин при использовании нового стабилизатора /Сб. Труды БГТУ.- Минск, 1996, Выпуск 3.- С. 103 - 106.

6. Шашок Ж.С., Липлянин П.К. Влияние условий приготовления композиций антиоксидантов на озоностойкость шинных резин /Сб. Труды БГТУ.- Минск, 1996, Выпуск 4.- С. 48 - 53.

7. Липлянин П.К., Шашок Ж.С. Влияние структуры стабилизатора на его защитные свойства в резинах /Интеграция высшей школы, науки и производства: Тез.докл. научно-техн.конф. - Днепропетровск, 1996.- С. 33.

8. Липлянин П.К., Шашок Ж.С. Проблемы синтеза стабилизаторов комплексного действия /Сб.материалов 7-го международного симпозиума "Проблемы шин и резинокордных композитов. Дорога, шина, автомобиль".- Москва, 1996.- С. 109 - 113.

9. Липлянин П.К., Шашок Ж.С. Технологические аспекты повышения озоностойкости шинных резин /4-ая Российская научно-техническая конференция резинщиков "Сырьё и материалы для резиновой промышленности: Настоящее и будущее": Тез.докл. конф.- Москва, 1997.- С. 54 - 55.

10. Липлянин П.К., Шашок Ж.С. Проблема оценки эффективности стабилизаторов комплексного действия //Каучук и резина.- 1997, № 3.- С. 5 - 7.

11. Шашок Ж.С., Липлянин П.К., Прокопчук Н.Р. Новый диаминовый стабилизатор ДЦДМ для шинных резин /Сб. материалов научно-техн.конф. "Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе".- Минск, 1997.- С. 43 - 45.

12. Шашок Ж.С., Прокопчук Н.Р., Липлянин П.К. Оценка влияния стабилизаторов на долговечность шинных резин /Сб.материалов 8-го международного симпозиума "Проблемы шин и резинокордных композитов. Дорога, шина, автомобиль".- Москва, 1997.- С. 56-59.

13. Заявка 19980274 Беларусь, МКИ С 08 L 9/00. Вулканизуемая резиновая смесь /Липлянин П.К., Васильев П.В, Шашок Ж.С.

14. Липлянин П.К., Шашок Ж.С. ДЦДМ - стабилизатор комплексного действия /Сб. Труды БГТУ.- Минск, 1997, Выпуск 5.- С. 78 - 82.

15. Шашок Ж.С. Сравнительная характеристика нового диаминового стабилизатора //Материалы, технологии, инструмент.- 1998, №1.- С. 18-19.



ШАШОК Жана Станіславаўна

РАСПРАЦОЎКА ЭЛАСТАМЕРНЫХ КАМПАЗИЦЫЙ З ВЫКАРЫСТАННЕМ НОВАГА ДЫЯМІННАГА СТАБІЛІЗАТАРА

ДЫЯМІННЫ СТАБІЛІЗАТАР, ЭЛАСТАМЕРНЫЯ КАМПАЗИЦЫ, СТАБІЛІЗАЦЫЯ, КАУЧУК, АНТЫАКСІДАНТ, СУПРАЦЬСТАМЛЯЛЬНИК, ТЭРМАСТАБІЛІЗАТАР, АЗОНАТРЫВАЛАСЦЬ

Аб'ектамі даследавання з'яўляліся: новы дыямінны стабілізатар N,N'-дыцыклагексільдыяміна-п-дыфенілметан (ДЦДМ) і два прамысловыя стабілізатары параўнання – дыяфен ФП (N – ізапрапіл – N – феніл-п-фенілэндыймін) і дыафен ФДМБ (N –(1,3 - дымецілбуціл – N – феніл-п-фенілэндыймін).

Мэта работы – абгрунтаванне і распрацоўка рэцэптур эластамерных кампазіцый з раўнацэннымі тэхнічнымі ўласцівасцямі шляхам прымянення новага імпартазамышчаючага і таннага дыяміннага стабілізатара.

У рабоце даследаваны ўплыў увядзення ДЦДМ у эластамерную кампазіцыю. Выяўлена, што новы стабілізатар з'яўляецца эфектыўным інгібітарам акіслення каучукоў. На падставе даследаванняў кінетыкі вулканізацыі паказана што замена прамысловых стабілізатараў на ДЦДМ не патрабуе змяненняў тэхналагічных рэжымаў вулканізацыі. Вызначаны асноўныя пластаэластычныя і фізіка-механічныя паказчыкі шынных гумаў, у склад якіх уваходзіць новы стабілізатар. Выяўлена, што увядзенне ДЦДМ у эластамерныя кампазіцыі павышае трываласць гумаў да уздзеяння мнагакратных дэфармацый і забяспечвае ахову ад цеплавого старэння. Паказана магчымасць павышэння азонатрываласці вулканізатаў з ДЦДМ, прапанаваны аптымальныя дазіроўкі увядзення кампазіцый (воск і стабілізатар) для засцярогі гумаў ад уздзеяння азону. Вызначана, што вулканізаты валодаюць больш нізкім цеплаўтварэннем і вымывальнасцю.

Праведзена апрабацыя магчымасці замены прамысловых стабілізатараў на ДЦДМ у рэцэптурах шинных гумаў на БШК “Белшына” і ў рэцэптурах абутковых гумаў на Крычаўскім заводзе гуматэхнічных вырабаў, Капыльскім заводзе гумавых вырабаў. Паказана, што стабілізатар аказвае добры ўплыў на розныя тэхнічныя характарыстыкі эластамерных кампазіцый.

ШАШОК Жанна Станиславовна

РАЗРАБОТКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО ДИАМИННОГО СТАБИЛИЗАТОРА

ДИАМИННЫЙ СТАБИЛИЗАТОР, ЭЛАСТОМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СТАБИЛИЗАЦИЯ, КАУЧУК, АНТИОКСИДАНТ, ПРОТИВОУТОМИТЕЛЬ, ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОР, ОЗОНОСТОЙКОСТЬ.

Объектами исследования служили: новый диаминовый стабилизатор N,N' -дициклогексилдиамино-п-дифениленметан (ДЦДМ) и два промышленных стабилизатора сравнения - диафен ФП (N - изопропил, N' - фенил-п-фенилендиамин); диафен ФДМБ (N -(1,3 диметилбутил)-N' -фенил-п-фенилендиамин).

Цель работы - обоснование и разработка рецептур эластомерных композиций с равноценными техническими свойствами путем применения нового импортозамещающего и более дешевого диаминового стабилизатора ДЦДМ.

В работе изучено влияние введения ДЦДМ в эластомерную композицию. Установлено, что новый стабилизатор является более эффективным ингибитором окисления каучуков. На основе исследований кинетики вулканизации выявлено, что замена промышленных стабилизаторов на ДЦДМ не потребует изменений технологических режимов вулканизации. Определены основные пластоэластические и физико-механические показатели шинных резин, содержащих новый стабилизатор. Установлено, что введение ДЦДМ в эластомерные композиции повышает стойкость резин к действию многократных деформаций и к тепловому старению. Показана возможность повышения озоностойкости вулканизатов с ДЦДМ, предложены оптимальные дозировки введения композиций (воск и стабилизатор) для защиты резин от действия озона. Выявлено влияние ДЦДМ на долговечность резин. Установлено, что вулканизаты с новым стабилизатором обладают более низким теплообразованием и вымываемостью.

Проведена опробация возможности замены промышленных стабилизаторов на ДЦДМ в рецептурах шинных резин на БШК «Белшина» и в рецептурах обувных резин на Кричевском заводе резиновых заводов и Копыльском заводе резино-технических изделий. Отмечено положительное влияние стабилизатора на различные технические характеристики эластомерных композиций.

SUMMARY

SHASHOK Zhanna Stanislavovna)

PREPARATION OF ELASTOMER COMPOSITIONS USING
A NEW DIAMINE STABILIZER.

DIAMINE STABILIZER, ELASTOMER COMPOSITION,
STABILIZATION, ANTIOXIDENT, ANTIFABRIQUE AGENT,
THERMOSTABILIZER, OZONE RESISTANCE.

The objects of the research were a new diamine stabilizer N,N - dicyclohexyldiamino-4,4- difhenilenmethane (DCDM) and two industrial stabilizers of comparison - diaphene PhP (N-isopropyl, N- para-phenylendiamine 1,4); diaphene PhDMB (N-(1,3 dimethylbutyl) - N-phenylen-para-phenylendiamine).

The aim of the work is reasons and preparation of import protected compounding of elastomer compositions with improved properties employing a new cheaper diamine stabilizer N,N -dicyclohexyldiamino-4,4-difhenilenmethane (DCDM).

The effect of introducing DCDM into an elastomer composition was studied in the work. It was discovered that the new stabilizer is a more effective inhibitor for rubber oxidation. Due to vulkanisation kinetics researchments it was found out that the replacement of industrial stabilizers for DCDM will not result in changes of vulkanisation technological data of tyre rubber composed of the new stabilizer were determined. It was discovered that introducing DCDM into elastomer compositions increases the multiple deformation resistance the thermal ageing resistance of rubber. The ozone resistance of vulkanizates with DCDM was shown to rise and the optimum dosages of the composition (wax and the stabilizer) for introducing were offered for the ozone resistance of rubber. The influence of DCDM on the durability of rubber was found out. It was discovered that the vulkanizats with properties of lower thermalformation and washing.

The replacement of industrial stabilizers for DCDM in compounding of tyre rubber was tested at the Belarussian enterprise of tyre «Belshina». The positive effect of the stabilizer on different technical characteristics of elastomer compositions was marked.

Шашок Жанна Станиславовна

**РАЗРАБОТКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО ДИАМИННОГО СТАБИЛИЗАТОРА**

Подписано в печать 11.05.98. Формат 60 84 1/16. Печать офсетная.
Усл.печ.л. 1,4. Усл. кр.-отт. 1,4. Уч.-изд. л. 1,2.
Тираж 100 экз. Заказ 219.

Белорусский государственный технологический университет.
220630, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного
технологического университета.
220630, Минск, Свердлова, 13