

На правах рукописи

**СПИРИДОНОВА МАРИНА ПЕТРОВНА**



**СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЕЙ И  
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА РЕЗИН**

Специальность 02.00.06. – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Волгоград -2003**

Работа выполнена на кафедре химии и технологии переработки эластомеров  
Волгоградского государственного технического университета.

Научные руководители:

Доктор технических наук, профессор Огрель Адольф Михайлович

Кандидат технических наук, доцент Пучков Александр Федорович

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Тугорский Игорь Александрович

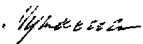
Доктор химических наук, профессор Дербишер Вячеслав Евгеньевич

Ведущая организация – ОАО «Научно исследовательский институт  
эластомерных материалов и изделий»

Защита диссертации состоится 23 декабря 2003 г в 10 час 00 мин на заседании  
диссертационного совета № Д 212. 028.01 при Волгоградском государственном  
техническом университете по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета

Автореферат разослан 21 ноября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  Лукасик В.А.

2003-A  
18920

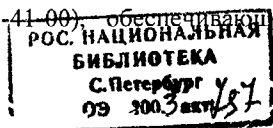
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** В настоящее время основными и широко используемыми противостарителями технических и шинных резин являются ацетонанил и диафен ФП. Наиболее эффективному из них диафсну ФП, присущ непроизводительный расход вследствие высокой диффузионной активности с последующей сублимацией с поверхности изделий. Иначе говоря, он не способен обеспечить длительную защиту от старения. Применение новых противостарителей, получаемых с помощью синтеза, не всегда экономически оправдано. Поэтому, одной из актуальных задач является создание композиций противостарителей, обеспечивающих длительную защиту вулканизатов от старения и отвечающих требованиям рынка и производства.

**Цель работы.** Создание композиций противостарителей, способных обеспечить длительную защиту вулканизатов от старения с приемлемыми с позиций резинового производства технологическими свойствами и удовлетворительными товарными качествами. Разработка научных основ технологии получения новых композиционных противостарителей, путем осаждения эвтектических сплавов на различные типы носителей без использования растворителей и высоких температур. Изучение стабилизирующего влияния полученных продуктов на свойства резиновых смесей и вулканизатов.

**Научная новизна.** Впервые изучаются композиционные противостарители, созданные на основе эвтектических сплавов. Впервые показано, что физическое взаимодействие между компонентами сплава, определяет ассоциативный характер их присутствия в эластомерной матрице. Установлено, что увеличение степени сродства композиционного сплава с каучуком уменьшает диффузионную активность компонентов сплава, способствуя, тем самым более длительной защите резин от термоокислительного старения.

**Практическая значимость.** Разработан композиционный противостаритель ПРС-1 (ТУ №38-303-41-00), обеспечивающий высокий



уровень и длительную защиту вулканизатам от термоокислительного старения. ПРС-1 внедрен в действующую рецептуру резиновых смесей для каркаса и брекера шин диагональной и радиальной конструкций ОАО «Волтайр» вместо диафена ФП.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований доложены на: VIII, X Российских практических конференциях резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности: от материалов к изделиям" (Москва, 2001, 2003 г.г); 3-Европейском конгрессе по инженерной химии (Нюрнберг, Германия, 2001 г.); 15-Международном конгрессе по химической технологии и проектированию оборудования "CHISA 2002" (Прага, Чехия, 2002); 12-ом Симпозиуме по проблемам шин и резинокордных композитов (Москва, 2001 г); I Всероссийской конференции по каучуку и резине (Москва, 2001 г); 4-ой Украинской международной научно-технической конференции "Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия" (Днепропетровск, 2002 г); VI Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия, 2002" (Нижнекамск, 2002 г); V, VI, VII Региональных конференциях молодых исследователей Волгоградской области (Волгоград, 2000, 2001, 2002).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения; шести глав; выводов; библиографического списка, содержащего 104 наименования. Работа изложена на 119 страницах, содержит 14 рисунков и 31 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1.Объекты и методы исследований.**

Для получения композиционных противостарителей в настоящей работе использовались: N-фенил-N-изопропил-N-фенилендиамин (диафен ФП), ε-капролактамы, олигомер 2,2,3-триметил-1,2-дигидрохинолина (ацетонанил), 2-Меркаптобензтиазол (каптакс), тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д),

минеральные (мел, каолин, шунгит) и синтетические (коллоидная кремнекислота марок БС-100, БС-120) наполнители резиновых смесей.

Для изучения влияния исследуемых противостарителей на свойства резиновых смесей и их вулканизатов использовались смеси на основе каучуков: НК; СКИ-3; БНК; СКМС-30 АРКМ-15; БНКС-18 АМН; Наирит ДП.

Изучение механизма взаимодействия сплава противостарителей, состава полученных продуктов проводилось с помощью ИК-спектрального, дифференциально-термического, диффузионного (контактного) и золь-гель анализа. Определение кинетических закономерностей вулканизации и реологических свойств резиновых смесей, содержащих композиционный противостаритель, проводилось на вискозиметре Муни при 100, 130°С и реометре «Монсанто» при 155° С. Физико-механические свойства вулканизатов исследовались в соответствии с ГОСТом 270-75. Стеновые испытания покрышек проводились по методике 32-85 М.

## **2. Особенности эвтектического состояния сплавов противостарителей.**

Исследования, проводимые в настоящей работе, были направлены на возможность получения сплавов двойных систем противостарителей. Для этого были опробованы противостарители превентивного типа и противостарители, обрывающие цепь окисления. Исследования показали, что исследуемые двойные системы образуют эвтектические сплавы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов их составляющих в твердом растворе. В частности к таким системам относятся: диафен ФП - тиурам Д; диафен ФП - каптакс; диафен ФП -  $\epsilon$ -капролактam; диафен ФП - ацетонанил. На рис.1 показана диаграмма состояния диафен ФП -  $\epsilon$ -капролактam, типичная для исследуемых систем образующих эвтектику.

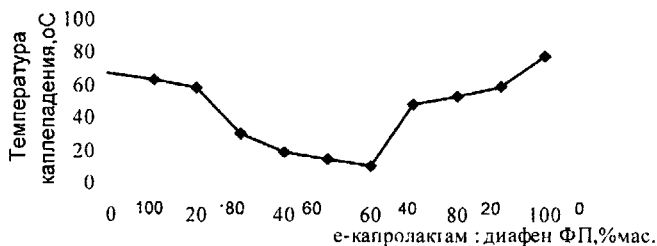


Рис. 1 Диаграмма состояния системы диафен ФП –  $\epsilon$ -капролактam.

Дополнением к определению состояния компонентов в сплавах может служить диффузионный метод, с помощью которого проводят качественный анализ двойных систем. Метод основан на наблюдении в поле зрения оптического микроскопа за объектом, помещенным на нагревательном столике. В данном случае препарат (см. рис. 2) представлен двумя типами кристаллов: а –  $\epsilon$ -капролактam и б – диафен ФП. Характерным для системы такого типа является наличие диффузионной зоны, часть которой на фотографии обведена. Известно, что при нагревании интенсивное распространение диффузионной зоны происходит в сторону компонента, плавящегося при более низкой температуре. Действительно, как показано стрелками, (см. рис. 2 ) фронт диффузионной зоны вначале распространяется в сторону  $\epsilon$ -капролактама, а при дальнейшем нагревании захватывает кристаллы диафена ФП.

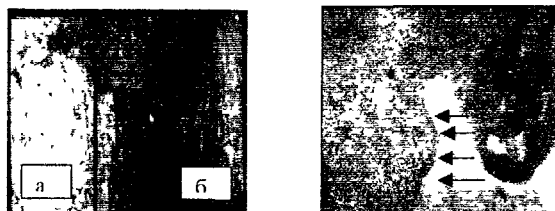


Рис.2 Микрофотографии системы диафен ФП-  $\epsilon$ -капролактam

Таким образом, диаграммы состояния, дополненные диффузионным методом, позволяют считать исследуемые системы, системами с ограниченной

взаимной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии. Таким системам характерно физическое взаимодействие. Отсутствие химического взаимодействия между компонентами сплава подтверждают результаты экстрагирования образцов. Например, после экстрагирования водой эвтектического сплава диафен ФП-  $\epsilon$ -капролактама, в экстракте содержится практически 100%  $\epsilon$ -капролактама.

Исследования показали, что физическое взаимодействие противостарителей в сплаве оказывает влияние на термоокислительную стойкость вулканизатов. Как показано на рис.3, зависимость изменения условной прочности вулканизатов в процессе термоокислительного старения (72 ч x 100°C) от соотношения противостарителей одного механизма действия (диафен ФП – ацетонанил) в их композиции может располагаться выше аддитивной, если противостарители введены в резиновую смесь после предварительного сплавления. При этом наименьшее изменение значений показателя, наблюдается в области эвтектического состояния сплавов. При введении противостарителей в виде механической смеси эта зависимость лежит ниже аддитивной.

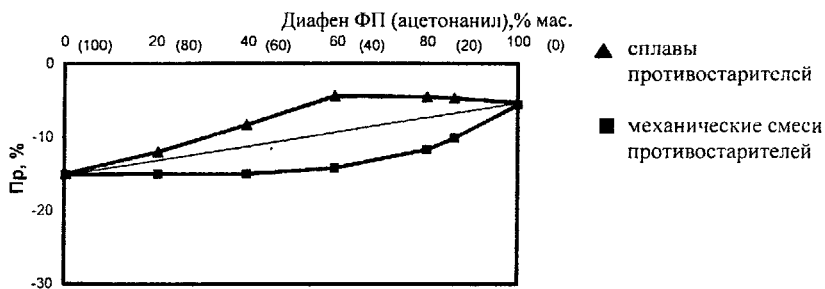


Рис. 3. Зависимость изменения условной прочности при растяжении (Пр, %) вулканизатов на основе СКИ-3 в процессе термоокислительного старения от соотношения противостарителей.

Следовательно, физическое взаимодействие между компонентами сплава приводит к синергическому эффекту, который при обычном порядке ввода в

резиновую смесь противостарителей, действующих по одному механизму защиты, не наблюдается. Рассматривая эвтектику как физическое образование, можно допустить, что она сохранила свою целостность в эластомерной матрице после технологических операций смешения и вулканизации. Это дает основание предполагать ассоциативный характер присутствия противостарителей в эластомерной матрице, введенных в резиновую смесь после предварительного сплавления. Ассоциативный характер подтверждается ИК - спектральным анализом. Он выражен образованием межмолекулярных водородных связей между NH-группами диафена ФП и ацетонанила. Так, частота колебаний NH-групп диафена ФП соответствует  $3396\text{ см}^{-1}$ ; для ацетонанила эта же группа смещена в сторону более низких частот, пик которой находится при  $3368\text{ см}^{-1}$ . В спектре их эвтектического сплава имеется полоса поглощения с частотой  $3396\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, образование межмолекулярных водородных связей в ассоциатах сопровождается разрушением некоторой части водородных связей в индивидуальных веществах. Нельзя исключить образование эвтектики в эластомерной матрице при раздельном вводе ингредиентов в резиновую смесь. Однако вероятность их участия в акте физического взаимодействия, учитывая сравнительно небольшую долю в многокомпонентной резиновой смеси, по-видимому, мала.

Известно, что такие ускорители вулканизации резиновых смесей как тиурам Д, каптакс оказывают превентивную защиту вулканизатам при старении, а их совместное использование в рецептуре резиновых смесей с противостарителями, действующими по механизму обрыва цепи окисления, приводит к взаимному усилению. Как показали исследования, сплавы противостарителей, действующие по разным механизмам, в большей степени увеличивают синергический эффект, чем их составляющие, введенные в резиновую смесь поочередно. Особенно эффективны эвтектические сплавы противостарителей (рис.4).

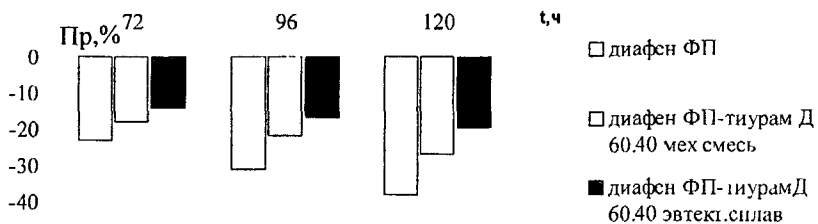


Рис.4. Изменение условной прочности при разрыве (Пр,%) в процессе термоокислительного старения (t,ч) вулканизатов на основе каучука СКИ-3.

Исследования показали, что к противостарителям превентивного типа можно отнести и  $\epsilon$ -капролактамы, известный как вторичный ускоритель вулканизации. Это следует из анализа влияния  $\epsilon$ -капролактама на свойства вулканизатов (табл.1), учета известной его способности к взаимодействию с пероксидами, а так же из полученных данных физико-химических исследований (табл.2), которые дают основание предположить превентивную роль  $\epsilon$ -капролактама, заключающуюся в его реакции с полимерными гидропероксидами, по схеме:

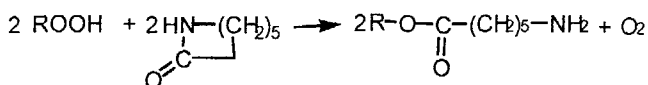


Таблица 1. Физико-механические свойства вулканизатов на основе каучука СКИ-3 стандартной рецептуры.

| Показатель                                                      | Тип противостарителя |                          |           |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------|-----------|
|                                                                 | без противостарителя | $\epsilon$ -капролактамы | диафен ФП |
| Условная прочность при 300% удлинении, МПа                      | 5,0                  | 5,0                      | 5,0       |
| Условная прочность при растяжении, МПа                          | 22,5                 | 23,2                     | 23,0      |
| Относительное удлинение, %                                      | 620                  | 640                      | 620       |
| Изменение после термоокислительного старения (48ч x 100° C), %: |                      |                          |           |
| условной прочности при растяжении;                              | -12                  | -5                       | -2        |
| относительного удлинения при разрыве                            | -20                  | -12                      | -10       |

Участие  $\epsilon$ -капролактама в подавлении термоокислительных процессов, результатом которого является образование продуктов по выше приведенной схеме, подтверждают данные ИК-спектральных исследований и золь-гель анализа (табл.2).

Таблица 2. Изменение физико-химических показателей композиций каучук- $\epsilon$ -капролактама при термоокислительном старении.

| Показатель                                                                                                        | Композиция, условия старения                  |                                                                |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                   | СКИ-3 + $\epsilon$ -капролактама, до старения | СКИ-3 + $\epsilon$ -капролактама, старение 72ч х 100°C, воздух | СКИ-3 + $\epsilon$ -капролактама, старение 72ч х 100°C, в бомбе (Рост. =10мм.рт.ст.) |
| Частоты валентных колебаний функциональных групп $\epsilon$ -капролактама : $\nu$ CO<br>$\nu$ NH, NH <sub>2</sub> | 1664<br>3204                                  | 1696<br>3432<br>(смещение в область $\nu$ NH <sub>2</sub> )    | 1668<br>3200                                                                         |
| Количество экстрагированного $\epsilon$ -капролактама, %                                                          | 75                                            | 40                                                             | 60                                                                                   |

В композиции каучук- $\epsilon$ -капролактама, подвергнутой термоокислительному старению, наблюдается смещение полосы валентных колебаний CO – групп, в сторону больших частот. При этом наблюдаемая полоса в области 1696 см<sup>-1</sup>, практически совпадает с полосой поглощения CO –групп  $\epsilon$ -капролактама, при отсутствии в нем ассоциативного взаимодействия, например в среде растворителя. Так же известно, что спектрам ассоциированных лактамов свойственна сильная полоса валентных колебаний NH – групп в области 3200 см<sup>-1</sup>. В спектрах композиций, состаренных на воздухе, эта полоса исчезает, но появляется характерная для NH<sub>2</sub> – групп полоса валентных колебаний с частотой 3432 см<sup>-1</sup>. Ее появление можно рассматривать как результат раскрытия цикла при присоединении  $\epsilon$ -капролактама к каучуку по выше приведенной схеме. В композициях, не подвергнутых термоокислительному

старению, изменений валентных колебаний NH – групп не наблюдается, и полоса поглощения остается в области  $3200\text{ см}^{-1}$ . При старении образцов в вакууме (Рост.=10мм.рт.ст.), отмеченных изменений положения полос не происходит; валентные колебания CO и NH – групп, как и в случае не состаренных композиций находятся в области  $1668, 3200\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Таким образом, превентивная роль  $\epsilon$ -капролактама служит основанием для использования его в бинарном сплаве с противостарителем обрывающим цепь окисления – диафеном ФП. Для этой системы характерно более интенсивное ассоциированное взаимодействие, чем для системы диафен ФП - ацетонанил. Это выражено большим смещением валентных колебаний в сторону меньших частот, которое составляет  $58\text{ см}^{-1}$  для NH – групп компонентов сплава и  $60\text{ см}^{-1}$  для CO-групп  $\epsilon$ -капролактама. Находясь в ассоциативном взаимодействии диафен ФП и  $\epsilon$ -капролактама, способны обеспечить вулканизатам более длительную защиту от термоокислительного старения, чем их механическая смесь или индивидуальные вещества (см. табл. 3).

Таблица 3. Состав и свойства вулканизатов стандартной резиновой смеси на основе каучука СКИ-3.

| Ингредиенты и показатели                                                                                                            | Состав мас. ч. на 100 мас. ч. каучука |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------|------|------|
| Диафен ФП                                                                                                                           | 1,00                                  |      |      |      |
| $\epsilon$ -Капролактама                                                                                                            |                                       | 1,00 |      |      |
| Механическая смесь (диафен ФП- $\epsilon$ -капролактама) в соотношении, соответствующем эвтектическому                              |                                       |      | 1,00 |      |
| Эвтектический сплав (диафен ФП- $\epsilon$ -капролактама)                                                                           |                                       |      |      | 1,00 |
| Изменение показателей после старения $72\text{ч} \times 100^\circ\text{C}$ , %:<br>условной прочности;<br>относительного удлинения  | -38                                   | -37  | -35  | -16  |
|                                                                                                                                     | -29                                   | -28  | -24  | -17  |
| Изменение показателей после старения $96\text{ч} \times 100^\circ\text{C}$ , %:<br>условной прочности;<br>относительного удлинения  | -46                                   | -47  | -38  | -32  |
|                                                                                                                                     | -30                                   | -29  | -26  | -22  |
| Изменение показателей после старения $120\text{ч} \times 100^\circ\text{C}$ , %:<br>условной прочности;<br>относительного удлинения | -55                                   | -54  | -52  | -46  |
|                                                                                                                                     | -35                                   | -34  | -32  | -19  |

Исследования показали, что эвтектический сплав можно определить как вещество с большей растворимостью в каучуке, причем отличной от аддитивной, полученной простым сложением растворимостей каждого прогивостарителя по отдельности (см. табл.4). Так, например, при введении в каучук СКИ-3 механической смеси диафена ФП и  $\epsilon$ -капролактама в соотношении, соответствующем эвтектическому, константа Хаггинса составляет 1,43, тогда как для их эвтектического сплава - 1,17. Как известно, уменьшение константы Хаггинса связано с качеством растворителя. В данном случае, эвтектический сплав, выполняя функцию растворителя, обладает лучшим качеством, судя по меньшим величинам его констант. Принимая во внимание существование сплава диафена ФП и  $\epsilon$ -капролактама в форме ассоциатов с большим параметром сродства к эластомеру, можно объяснить снижение скорости его диффузии.

Таблица 4. Коэффициенты диффузии и константы Хаггинса.

| Показатель                                                    | Тип противостарителя |                                                                                                                        |                                                                      |                                                                                                    |
|---------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                               | Диафен<br>ФП         | Механическая<br>смесь (диафен ФП<br>- $\epsilon$ -капролактама) в<br>соотношении,<br>соответствующем<br>эвтектическому | Эвтектический<br>сплав (диафен<br>ФП - $\epsilon$ -<br>капролактама) | Эвтектический<br>сплав (диафен<br>ФП - $\epsilon$ -<br>капролактама).<br>осажденный на<br>попигель |
| Коэффициент<br>диффузии, $\text{см}^2/\text{с} \cdot 10^{-8}$ | 0,614                | 0,456                                                                                                                  | 0,427                                                                | 0,330                                                                                              |
| Константа Хаггинса                                            | 1,24                 | 1,43                                                                                                                   | 1,17                                                                 | -                                                                                                  |

Согласно данным табл.4, композиционные противостарители обладают меньшим значением коэффициента диффузии, чем ингредиенты их составляющие, введенные в резиновую смесь по отдельности. Кроме того, анализ образцов в поле зрения оптического микроскопа, показал, что на поверхности вулканизатов содержащих диафен ФП образуются

кристаллические структуры, тогда как на поверхности вулканизатов содержащих эвтектический сплав, таких кристаллов не наблюдается (см. рис.5)

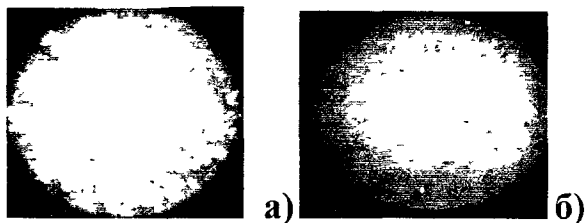


Рис. 5 Микрофотографии образцов вулканизатов: а) содержащий диафен ФП; б) содержащий эвтектический сплав

Образцы хранились в течение 6 месяцев в одинаковых условиях. Увеличение объектов при фотографировании составляло  $\times 20$ .

### **3.Выбор типа композиционного противостарителя для реализации в производстве.**

Эвтектические сплавы противостарителей представляют собой при температуре 60-80°C низковязкие (диафен ФП –  $\epsilon$ -капролактam) или высоковязкие (диафен ФП – ацетонанил, диафен ФП- каптакс, диафен ФП – тиурам Д) жидкости с вязкостью от 80 до 600 мПа·с. Использование сплавов противостарителей в жидком виде привносит ряд технологических трудностей, связанных с упаковкой, дозировкой и хранением. Решение проблемы неудовлетворительных технологических свойств эвтектических сплавов возможно с помощью операции осаждения на носитель, с получением порошкообразных продуктов.

После лабораторного изготовления и исследования свойств, не все созданные композиции были использованы для производственного опробования. Данные представленные на рис. 6 определяют приоритетный выбор эвтектического сплава диафен ФП-  $\epsilon$ -капролактam.

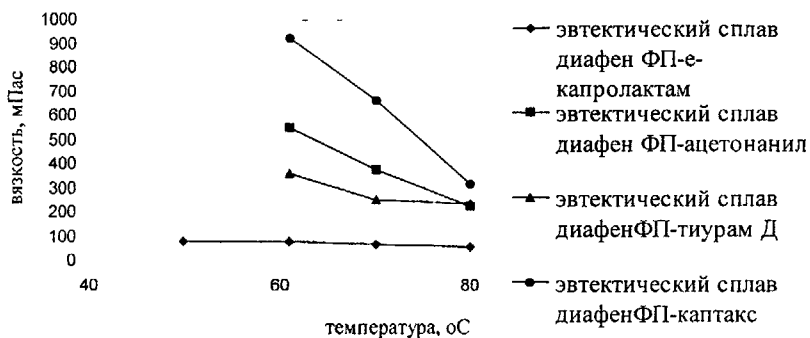


Рис 6. Зависимость изменения вязкости эвтектических сплавов от температуры.

Сравнительно низкая и, практически не меняющаяся в широком температурном интервале вязкость сплава, позволяет проводить процесс его осаждения на носитель при температуре 60-80°C, без применения растворителей.

#### 4. Эвтектические сплавы противостарителей, осажденные на носитель.

Исследования показали, что в качестве носителя для эвтектического сплава могут быть использованы различные наполнители резиновых смесей, например, такие как коллоидная кремнекислота, каолин, мел, шунгит и др. Наполнитель с большей удельной поверхностью (коллоидная кремнекислота марок БС-100, БС-120) позволяют осаждать на поверхность до 50 % сплава. Каолин, шунгит, мел при таком же содержании сплава образуют пастообразные продукты, а максимальная степень осаждения составляет 30-15%. В табл. 5. приведены составы и свойства композиционных противостарителей, представляющих собой эвтектические сплавы, осажденные на носитель.

Таблица 5. Состав и свойства композиционных противостарителей.

| Наименование композиционного противостарителя | Состав, % мас.                                                                               | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | Внешний вид                     |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| ПРС-1                                         | Диафен ФП –30,00<br>ε-капролактam-20,00<br>коллоидная кремнекислота (БС-100, БС-120) - 50,00 | 0,28                                  | Порошок светло-серого цвета     |
| ПРК                                           | Диафен ФП –18,00<br>ε-капролактam-12,00<br>каолин –70,00                                     | 0,42                                  | Порошок темно-коричневого цвета |
| ПРМ                                           | Диафен ФП –9,00<br>ε-капролактam-6,00<br>мел - 85,00                                         | 0,60                                  | Порошок светло-серого цвета     |
| ПРШ                                           | Диафен ФП –9,00<br>ε-капролактam-6,00<br>шунгит – 85,00                                      | 0,58                                  | Порошок черного цвета           |

Исследования показали, что наиболее интенсивное адсорбционное взаимодействие характерно для поверхности коллоидной кремнекислоты и эвтектического сплава. Об этом свидетельствуют сравнительные данные экстрагирования эвтектического сплава осажденного на коллоидной кремнекислоте и каолине, содержание сплава в обоих случаях составляло 30 % мас. (см. рис.7).

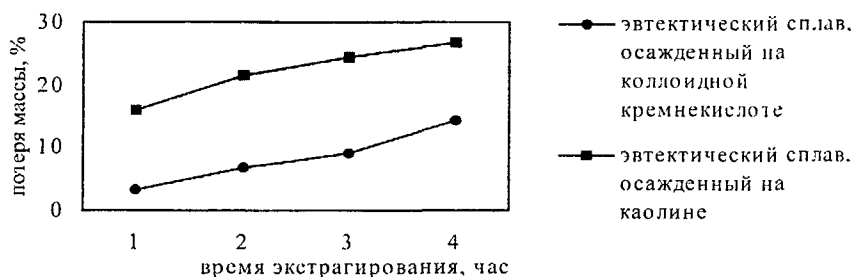


Рис 7. Потеря массы композиционного противостарителя в процессе экстрагирования ацетоном.

Анализ ИК- спектров показывает, что для поверхности частиц носителя и сплава противостарителей характерно физическое взаимодействие. Так,

например, после операции осаждения эвтектического сплава на коллоидную кремнекислоту (ПРС-1), наблюдается смещение полосы валентных колебаний силанольной группы в сторону меньших частот (валентные колебания силанольной группы коллоидной кремнекислоты из области  $3744\text{ см}^{-1}$ , смещаются в область  $3728\text{ см}^{-1}$ ). Образование водородных связей служит объяснением уменьшения физических потерь, связанных с испарением или вымыванием. Это приводит к длительности его защитного действия (см. рис.8).

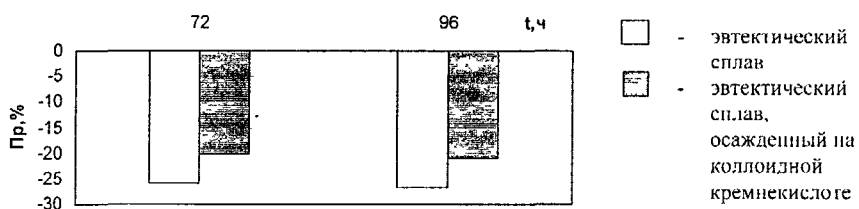


Рис. 8. Изменение условной прочности при растяжении (Пр,%) вулканизатов брекерной резиновой смеси на основе каучука СКИ-3 в процессе термоокислительного старения ( $t$ , ч).

Рассчитанные по данным дериватографических исследований значения энергии активации композиционного противостарителя ПРС-1 дают дополнительную информацию о наличии физического взаимодействия между сплавом противостарителей и коллоидной кремнекислотой. Так, энергия активации десорбции и последующего испарения компонентов ПРС-1, рассчитанная методом двойного логарифмирования составляет  $23,2\text{ кДж/моль}$  против  $19,5\text{ кДж/моль}$  эвтектического сплава

Таким образом, продолжительность защитного действия композиционного противостарителя увеличивается за счет адсорбционного взаимодействия сплава с поверхностью носителя. Предварительное осаждение композиционного противостарителя позволяет сохранить адсорбционный слой на поверхности частиц носителя после операций приготовления смеси, который способствует постепенному пополнению каучука или граничных областей комбинации каучуков, постоянно обедняющихся противостарителем.

## 5. Производственные испытания композиционного противостарителя ПРС-1.

Положительные результаты проведенных исследований позволили рекомендовать композиционный противостаритель ПРС-1 для производственных испытаний на ОАО «Волтайр» в рецептуре резиновых смесей для каркаса и брекера шин различных конструкций (табл.6).

Таблица 6. Физико-механические свойства резиновых смесей и вулканизатов на их основе производственного изготовления.

| Наименование показателя                                                                            | Тип противостарителя |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------|
|                                                                                                    | Диафен ФП            | ПРС-1 |
| Свойства резиновых смесей                                                                          |                      |       |
| Минимальный крутящий момент, Н·м                                                                   | 1,3                  | 1,3   |
| Максимальный крутящий момент, Н·м                                                                  | 3,5                  | 3,8   |
| Время начала вулканизации, мин                                                                     | 2                    | 3     |
| Время достижения степени вулканизации 50%, мин                                                     | 8                    | 6     |
| Оптимальное время вулканизации, мин                                                                | 17                   | 17    |
| Свойства вулканизатов                                                                              |                      |       |
| Условное напряжение при 300% удлинении, МПа                                                        | 8,5                  | 8,3   |
| Условная прочность при растяжении, МПа                                                             | 21,9                 | 20,5  |
| Относительное удлинение при разрыве, %                                                             | 550                  | 530   |
| Динамическая выносливость, тыс. циклов                                                             | 61                   | 95    |
| Изменение условной прочности при растяжении после старения (100°C x 72ч), %                        | -30                  | -17   |
| Изменение относительного удлинения при разрыве после термоокислительного старения (100°C x 72ч), % | -52                  | -53   |

- Резиновая смесь Вл 89-5607 для брекера шин большегрузных автомобилей, содержащая на 100 мас.ч. каучука СКИ-3 - 1,0 мас.ч. противостарителя

Стендовые испытания шин, содержащих композиционный противостаритель в составе каркасных и брекерных резиновых смесей показали, что ПРС-1 не приводит к снижению ходимости покрышек (см. табл.7).

Таблица 7. Стендовые испытания шин размера 6.15- R13 модель И-151 содержащих ПРС-1.

| № п / п                  | Ходимость<br>по методике<br>32-85 м, км | Дефект                         |
|--------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|
| 1                        | 5040                                    | Механические повреждения обода |
| 2                        | 4980                                    | Излом каркаса                  |
| 3                        | 7400                                    | Разрыв каркаса по боковине     |
| Среднее значение         | 5806                                    |                                |
| Норма контроля, не менее | 3500                                    |                                |

Результаты производственных испытаний позволили внедрить композиционный противостаритель ПРС-1 в действующую рецептуру резиновых смесей для каркаса и брекера шин диагональной и радиальной конструкций ОАО «Волтайр».

В настоящее время ПРС-1 используется на ОАО «Волтайр» вместо диафена ФП.

## Выводы

1. Установлено, что композиционные противостарители, полученные на основе эвтектических сплавов, обеспечивают более эффективную защиту вулканизатам от старения, чем компоненты их составляющие, введенные в каучук по отдельности или в виде механической смеси.

2. Показано, что  $\varepsilon$ -капролактамы можно отнести к противостарителям превентивного типа. Его эвтектический сплав с диафеном ФП обладает рядом преимуществ по сравнению со сплавами, содержащими каптакс, тиурам и др.

Это, прежде всего, низкая вязкость сплава, позволяющая проводить его осаждение на коллоидную кремнекислоту в отсутствии растворителей.

3. Установлено, что для компонентов сплава диафен ФП -  $\epsilon$ -капролактама характерно водородное взаимодействие. Это определяет ассоциативный характер присутствия сплава в эластомерной матрице и, в свою очередь, по сравнению с компонентами, составляющими сплав, увеличивает степень сродства с каучуком. При этом, уменьшение диффузионной активности компонентов сплава, препятствует их миграции в поверхностные слои изделия. Снижение вероятности непроизводительного расхода, в конечном итоге, увеличивает продолжительность сохранения физико-механических показателей вулканизатов в процессе термоокислительного старения.

4. Показано, что осаждение эвтектического сплава на носитель позволяет обеспечить композиционному противостарителю не только приемлемую технологическую форму с позиций резинотехнической промышленности, но и дополнительные физические препятствия истощению его запасов в каучуке.

5. Установлено, что адсорбционное взаимодействие обусловлено образованием водородных связей между силанольными группами коллоидной кремнекислоты и NH- группами компонентов эвтектического сплава. В силу этого, композиционному противостарителю свойственен еще больший пролонгирующий эффект в защитном действии, чем эвтектическому сплаву.

6. Результатом проведенных исследований явилось создание композиционного противостарителя ПРС-1 (ТУ № 38-303-41-00), обеспечивающего эффективную защиту вулканизатам от термоокислительного старения. В настоящее время ПРС-1 используется в резиновых смесях для изготовления каркаса и брекера автомобильных шин вместо диафена ФП.

#### **Основные публикации по теме диссертации**

1. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Рева С.В., Инжинова Л.М., Титов Н.В. Влияние композиционного противостарителя на старение резин, эксплуатируемых в различных условиях // Проблемы шин и резинокордных композитов: Тезисы докладов двенадцатого симпозиума. Т.2., - Москва, 2001. - С.117-122.

2003-А  
18920 18920

2. Спиридонова М.П., Пучков А.Ф., Огрель А.М. Использование сплавов противостарителей для защиты резин от термоокислительного старения // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сб. научн. тр./ВолгГТУ, Волгоград, 2001.- С.135-140.

3. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Рева С.В., Огрель А.М. Эвтектические сплавы противостарителей, осажденные на кремнезем // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: Тезисы восьмой научно-практической конференции резинщиков/ – Москва, 2001. – С.191.

4. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Рева С.В., Инжинова Л.М., Огрель А.М. Производственные испытания композиционного противостарителя ПРС-1 // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: Тезисы восьмой научно-практической конференции резинщиков. – Москва, 2001. – С.190.

5. Pouthkov A., Ogrel A., Spiridonova M.P. The composition anti-agers for polymers // Chemie, Ingenieur, Technik: The theses of the reports of 3-rd European Congress of Chemical Engineering.- Nuremberg, 2001. -№6.- P.619.

6. Pouthkov A. F., Reva S.V., Tourenko S. V., Spiridonova M.P. Rescarches of an abrasive wear of tread rubbers / «CHISA 2002»: The theses of the reports of 15-th International Congress of Chemical and Process Engineering . – Praga, 2002.- Summaries № 5. - P. 308-309.

7. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Туренко С.В., Рева С.В., Инжинова Л.М. Исследование диффузионной активности композиционных противостарителей // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия: Тезисы докладов четвертой Украинской международной научно-технической конференции. - Днепрпетровск, 2002. – С.79-81.

8. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Рева С.В. Композиционный противостаритель как альтернатива диафену ФП // Первая Всероссийская конференция по каучуку и резине: Тезисы докладов. - Москва, 2002. – С.203-204.

9. Эвтектический сплав противостарителей, осажденный на кремнезем / Пучков А.Ф., Рева С.В., Спиридонова М.П. // Каучук и резина. - 2002. - № 4. – С.9-12.

10. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Рева С.В., Титов Н.В., Огрель А.М., Взаимодействие композиционных противостарителей с каучуками различной природы// Нефтехимия –2002: Тезисы докладов шестой международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов. –Нижекамск, 2002. – С.149-151.

11. Исследование влияния ε-капролактама на термоокислительную стойкость вулканизатов/ Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Туренко С.В.// Изв. вузов. Химия и химическая технология.-2003.- выпуск 5.-Т.46.-С.94-97.

Подписано в печать 19.11.2003 г. Заказ № 697. Тираж 100 экз. Печ. л. 1,0.

Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Типография «Политехник»  
Волгоградского государственного технического университета.

400131, Волгоград, ул. Советская, 35