

УДК 678.06.678.4.041.2.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ В РЕЗИНАХ НА ОСНОВЕ БНК

Е.И. Геращенко, Л.А. Устюжанинова,
УНИКТИ "ДИНТЭМ", г. Днепропетровск

Защита резин от различных видов старения, в настоящее время, решается за счет введения в рецептуры резиновых смесей специальных добавок - стабилизаторов, в частности, веществ класса производных ароматических диаминов, фенолов и т.д.[1,2]. В то же время, для вулканизации резиновых смесей используют ингредиенты, способные при повышенных температурах химически взаимодействовать с защитными агентами [3]. Одновременно, введение стабилизаторов в состав резиновых смесей приводит в условиях воздействия повышенных температур к необратимой хемосорбции и дезактивации на поверхности активных наполнителей (тех. углерод К-354, аэросил). По этим причинам из-за значительного уменьшения реальной концентрации стабилизаторов эффективность их защитного действия на стадии эксплуатации резинотехнических изделий (РТИ) значительно снижается [4].

Непроизводительные потери стабилизаторов в процессе формования и вулканизации РТИ могут превышать 50% от первоначально введенного количества. Согласно общепринятым представлениям о механизмах старения резин, процесс, как правило, начинается с поверхности, вследствие чего именно поверхностные слои РТИ нуждаются в повышенных дозировках защитных агентов. В то же время, традиционная схема применения стабилизаторов в составах резиновых смесей обуславливает равномерное (гомогенное) распределение их по объему РТИ, и, таким образом, количество защитного агента, выполняющего свое функциональное назначение, определяется соотношением поверхности и объема

изделия и обратно пропорционально степени проникновения (диффузии) фактора старения в резины.

Исходя из данных представлений в УНИКТИ “ДИНТЭМ”, были разработаны метод и технология диффузионной защиты РТИ от различных видов старения, в частности, от озонного и атмосферного с помощью их насыщения стабилизатором из индифферентных композиций, в частности, на основе кремнийорганических соединений, после процесса вулканизации. Сущность разработки заключается в обработке серийно изготавливаемых из промышленных резиновых смесей РТИ в насыщающих композициях, содержащих стабилизаторы, при повышенных температурах. В качестве технологических факторов, обеспечивающих возможность регулирования процесса насыщения, используется концентрация стабилизатора в насыщающей композиции и температура обработки. Разработанная технология позволяет значительно расширить ассортимент используемых для стабилизации резин химически активных добавок, в том числе и таких, применение которых было совершенно невозможно из-за их высокой химической активности, увеличить концентрации вводимых защитных агентов. Диффузионная стабилизация особенно эффективна и целесообразна для защиты РТИ, изготавливаемых из резиновых смесей, вулканизуемых с помощью пероксидных систем. Исследование кинетики вулканизации дикумилпероксидом (пероксимоном Ф-40) наполненных резиновых смесей на основе СКН-26 показало, что введение более 1 масс. ч. диафена ФП приводит к снижению комплексного модуля, коррелирующего с основными физико-механическими показателями вулканизатов, более чем на 30 %, а введение в резиновую смесь более 4 масс.ч. практически полностью подавляет процесс вулканизации и не позволяет получить технически ценные материалы. Аналогично влияют на вулканизацию резиновых смесей другие известные стабилизаторы (нафтам 2, нафтам О и др.). Таким образом,

использование 2 масс.ч. стабилизатора формально эквивалентно снижению дозировки пероксида в резиновой смеси с 4 масс.ч. до 0,5 масс. ч. Реологические исследования влияния аминных и фенольных стабилизаторов, введенных в резиновые смеси на основе БНК и вулканизуемых системами на основе серы и ускорителей показали, что кинетические кривые вулканизации характеризуются снижением индукционного периода и равновесного модуля, но эффект выражен менее отчетливо, чем в случае пероксидной вулканизации.

Исследование влияния различных дозировок диафена ФП, введенного диффузионным способом на стойкость к озонному старению резин на основе БНК, показало, что характерный показатель - время до появления первых трещин - пропорционально содержанию стабилизатора. Оценку стойкости резин и РТИ к озонному старению проводили на установке типа MAST при концентрации озона 5×10^{-5} об. %, степени растяжения образцов 30 %, температуре 30 С, в соответствии с требованиями ГОСТ 9.026-74. Оптимальная дозировка диафена ФП для резин на основе бутадиеннитрильных каучуков СКН-18, СКН-26 составляет 3-5 %. Необходимо отметить также перспективность использования разработанной технологии для защиты от озонного и атмосферного старения металлоармированных РТИ, так как использование в таких конструкциях клеев еще больше снижает эффективность стабилизаторов.

Сравнительные испытания серийных и диффузионно стабилизированных РТИ показали, что введение 2-3% диафена ФП повышает стойкость к озонному старению в 30-50 раз. Так, первые трещины видимые невооруженным глазом для серийной резины появлялись после 9-20 мин. испытаний, а после диффузионной стабилизации - более чем после 300 мин.

Работоспособность РТИ после диффузионной стабилизации повысилась с 72 час. до 2500 час., что подтверждалось натурными испытаниями.

На основании полученных результатов можно рекомендовать значительно расширить области применения резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков, повысить надежность эксплуатации РТИ, снизить экономические потери, связанные с необходимостью замен вышедших из строя РТИ.

Литература

1. Ангерт Л.Г., Кузьминский А.С. Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах. -М. : РНТХИЛ, 1957. -68с.
2. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. М.Б. Неймана. -М.: Наука, 1964. -332с.
3. Эйтингон И.И., Фельдштейн М. С., Тарасова З. Н. Основные направления исследований в области синтеза и применения химически активных компонентов резиновых смесей// Синтез резин и их химически активных компонентов; Под ред. Б.К. Кармина. М.: НИИШП, 1977.- С.206.
4. О возможности применения промышленных стабилизаторов в резинах, эксплуатируемых в водных средах /В.П.Щерба, Л.Е. Беляева, И.А. Ильин, Н.Д. Захаров// Каучук и резина-1979:№4.-С.22-24.