

**ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЕЙ НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ
СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ**

В. Д. БОГОСЛОВСКИЙ, С. М. ТЕРЕЗОВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр ХТФ)

Современные резиновые смеси на СК, как правило, включают в свой состав противостарители. Противостарители, входящие в состав резин и СК, обычно относятся к классам ароматических или гетероциклических аминов и их производных. Компоненты резиновой смеси, действующие как основания (неорганические или органические), можно рассматривать как активаторы вулканизации [1]. В свою очередь, многие ускорители вулканизации, в том числе тиурамы, триазолы и сульфенамиды, являются веществами, задерживающими старение вулканизатов резин.

Целью исследования было установление зависимости вулканизации, а следовательно, и физико-механических характеристик вулканизатов, СКИ-3, СКС-30 АРКМ-15 и наирита от состава ускорительно-вулканизирующей группы резин, содержащих различные противостарители, с учетом наличия противостарителей в составе каучуков. Иными словами, целью работы было исследование совместного действия некоторых ускорителей и противостарителей на вулканизацию синтетических каучуков, широко применяемых в производстве шин и РТИ.

Стереорегулярный полиизопреновый каучук СКИ-3 содержал смесь противостарителей: 0,5% неозона Д (фенил-β-нафтиламина) и 0,5% ДФФД (дифенил-пара-фенилендиамин), считая на каучук. Его стандартная смесь состава: СКИ-3 — 100 в. ч., стеарин — 1,0 в. ч., ДФГ — 3,0 в. ч., альтакс — 0,6 в. ч., окись цинка — 5,0 в. ч., сера — 1,0 в. ч. и опытные смеси вулканизовались в прессе при $133 \pm 1^\circ\text{C}$.

Маслонаполненный дивинил — стирольный каучук эмульсионной полимеризации с канифольным эмульгатором был заправлен 1,3—2,0% неозона Д. Стандартная смесь состава: СКС-30 АРКМ-15 — 100 в. ч., стеарин — 2,0 в. ч., окись цинка — 5,0 в. ч., альтакс — 1,5 в. ч., ДФГ — 0,3 в. ч., сажа ДГ — 100—50 в. ч., сера — 2,0 в. ч., а также опытные резины вулканизовались в прессе при $143 \pm 1^\circ\text{C}$.

Хлоропреновый каучук наирит в качестве противостарителей содержит комбинацию из 1,6% неозона Д и 2,7% тиурама Е (тетраэтилтиурамдисульфида) [2]. Его стандартная смесь состава: наирит — 100 в. ч., окись магния — 7,0 в. ч., окись цинка — 5,0 в. ч. и опытные смеси вулканизовались в прессе при $143 \pm 1^\circ\text{C}$.

Исследование проводилось в два этапа. На первом этапе исследовалось влияние противостарителей на вулканизацию каучуков в стандартных смесях. На втором этапе исследовалось совместное действие ускорителей и противостарителей с изменением состава и дозировок ускорительно-вулканизирующих групп рецептов стандартных смесей.

Таблица 1

Дозировки ускорительно-вулканизирующей группы и противостарителей
в опытных резинах на СКИ-3, в % от веса каучука

| Ингредиенты \ Шифр смеси | Шифр смеси | | | | | | | | | | |
|--------------------------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-6 | C-7 | C-8 | C-9 | C-10 | C-11 |
| ДФГ | 3,0 | 3,0 | 3,0 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Альтакс | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 3,0 | 2,5 |
| Тиурам | — | — | — | — | — | — | 0,3 | 0,3 | 0,3 | — | 0,3 |
| Сера | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,5 | 1,0 |
| Неозон Д | — | 3,0 | — | 3,0 | — | — | — | 3,0 | — | — | — |
| 4010 | — | — | 3,0 | — | 3,0 | — | — | — | 3,0 | — | — |
| ДФФД | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 3,0 | 3,0 |

Таблица 2

Дозировки ускорительно-вулканизирующей группы и противостарителей
в опытных резинах на СКС-30 АРКМ-15, в % от веса каучука

| Ингредиенты \ Шифр смеси | Шифр смеси | | | | | | | | | | |
|--------------------------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | A-9 | A-10 | A-11 |
| Альтакс | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0 | 1,5 |
| ДФГ | 0,3 | 0,3 | 0,3 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Сера | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Тиурам | — | — | — | — | — | — | 0,3 | 0,3 | 0,3 | — | 0,3 |
| Неозон Д | — | 3,0 | — | — | 3,0 | — | — | 3,0 | — | — | — |
| 4010 | — | — | 3,0 | — | — | 3,0 | — | — | 3,0 | — | — |
| ДФФД | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 3,0 | 3,0 |

Состав опытных резин, на взятых для исследования каучуках, приведен в табл. 1, 2 и 3. В табл. 1, 2, 3 приведены дозировки серы, органических ускорителей и противостарителей. Рецепты С-1, А-1 и Н-1 — стандартные; С-2, А-2 и Н-2 — стандартные, содержащие дополнительное количество (3,0 в. ч.) неозона Д; С-3, А-3 и Н-3 — стандартные, с добавкой 3,0 в. ч. продукта 4010 (фенил-циклогексил-пара-фенилендиамин), а Н-14 — стандартная смесь на наирите, с добавкой 3,0 в. ч. ДФФД.

Таблица 3

Дозировки ускорительно-вулканизирующей группы и противостарителей в опытных резинах на наирите, в % от веса каучука

| Ингредиенты | Шифр смеси | | | | | | |
|-------------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| | Н-1 | Н-2 | Н-3 | Н-4 | Н-5 | Н-6 | |
| Тиурам | — | — | — | 3,0 | 3,0 | 3,0 | |
| Альтакс | — | — | — | — | — | — | |
| Неозон Д | — | 3,0 | — | 3,0 | — | — | |
| 4010 | — | — | 3,0 | — | 3,0 | — | |
| ДФФД | — | — | — | — | — | — | |

| Н-7 | Н-8 | Н-9 | Н-10 | Н-11 | Н-12 | Н-13 | Н-14 |
|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| — | — | — | 1,5 | 1,5 | 3,0 | — | — |
| 3,0 | 3,0 | 3,0 | 1,5 | 1,5 | — | 3,0 | — |
| — | 3,0 | — | 1,5 | — | — | — | — |
| — | — | 3,0 | 1,5 | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | 3,0 | 3,0 | 3,0 |

Остальные опытные смеси, кроме противостарителя, имели в своем составе измененную ускорительно-вулканизирующую группу.

Физико-механические характеристики смесей и вулканизатов опытных резин приведены в табл. 4, 5 и 6.

Анализ физико-механических характеристик позволяет сделать вывод, что введение противостарителей неозона Д и 4010 в стандартные смеси на СКИ-3 (ускоритель — комбинация альтакса с ДФГ), СКС-30 АРКМ-15 (ускоритель — комбинация альтакса с ДФГ) и наирите, который вулканизуется окислами металлов без серы и органических ускорителей, расширяет плато вулканизации и повышает прочность вулканизатов.

Продукт 4010 активизирует вулканизацию сильнее, чем неозон Д, несколько повышает склонность резин к преждевременной вулканизации и снижает теплостойкость вулканизатов при тепловом старении. Обычно продукт 4010 рекомендуется вводить в резины как антиозонант и противоутомитель, неозон Д — для повышения теплостойкости, а ДФФД — для защиты от действия солей металлов переменной валентности и многократных деформаций [3].

В стандартной смеси на наирите ДФФД замедляет вулканизацию, повышает склонность резины к преждевременной вулканизации, снижает

Физико-механические характеристики смесей и вулканизатов
опытных резин на СКИ-3. Температура вулканизации 133°С

| Показатели | Шифр смеси | | | | | | | | | | |
|---|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-6 | C-7 | C-8 | C-9 | C-10 | C-11 |
| Пластичность смеси | 0,63 | 0,60 | 0,60 | 0,65 | 0,64 | 0,61 | 0,60 | 0,60 | 0,61 | 0,60 | 0,61 |
| Пластичность смеси после кипячения в воде 30 минут | 0,63 | 0,60 | 0,35 | 0,65 | 0,64 | 0,61 | 0,60 | 0,60 | 0,61 | 0,60 | 0,61 |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 20 | 30 | 30 | 50 | 40 | 60 | 40 | 30 | 60 | 60 | 60 |
| Прочность на разрыв, кг/см ² | 294 | 289 | 292 | 121 | 210 | 38 | 323 | 306 | 177 | 230 | 120 |
| Относительное удлинение, % | 920 | 870 | 880 | 1020 | 880 | 1100 | 730 | 800 | 830 | 860 | 935 |
| Эластичность по Шобу | 38 | 36 | 36 | 42 | 44 | 34 | 36 | 38 | 38 | 38 | 40 |
| Коэффициент старения (72 часа при 100°С) | | | | | | | | | | | |
| По прочности | 0,81 | 0,95 | 0,48 | 1,3 | 1,1 | 1,2 | 0,60 | 0,80 | 0,80 | 1,1 | 0,98 |
| По относительному удлинению | 0,85 | 0,84 | 0,52 | 0,85 | 0,78 | 1,2 | 0,48 | 0,80 | 0,78 | 0,91 | 0,86 |

Таблица 5

Физико-механические характеристики смесей и вулканизатов
опытных резин на СКС-30 АРКМ-15. Температура вулканизации 143°С

| Показатели | Шифр смеси | | | | | | | | | | |
|---|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | A-9 | A-10 | A-11 |
| Пластичность смеси | 0,36 | 0,38 | 0,38 | 0,42 | 0,42 | 0,42 | 0,42 | 0,42 | 0,42 | 0,42 | 0,42 |
| Пластичность после кипячения в воде 30 мин | 0,36 | 0,38 | 0,20 | 0,41 | 0,42 | 0,41 | 0,42 | 0,42 | 0,42 | 0,42 | 0,42 |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 70 | 50 | 40 | 90 | 80 | 60 | 60 | 60 | 60 | 70 | 60 |
| Прочность на разрыв, кг/см ² | 256 | 223 | 235 | 234 | 171 | 232 | 158 | 130 | 141 | 255 | 126 |
| Относительное удлинение, % | 750 | 810 | 710 | 670 | 630 | 700 | 200 | 200 | 300 | 640 | 250 |
| Эластичность по Шобу | 27 | 29 | 30 | 33 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 32 | 30 |
| Коэффициент старения (72 часа при 100°С) | | | | | | | | | | | |
| По прочности | 0,64 | 0,59 | 0,48 | 0,98 | 1,1 | 0,90 | 0,60 | 0,80 | 0,78 | 0,99 | 0,99 |
| По относительному удлинению | 0,72 | 1,0 | 0,52 | 1,0 | 1,1 | 0,90 | 0,60 | 0,80 | 0,80 | 1,0 | 0,99 |

Физико-механические характеристики смесей и вулканизатов опытных резин на наирите. Температура вулканизации 143°C

| Показатели | Шифр смеси | | | | | | | | | | | | | |
|--|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | H-1 | H-2 | H-3 | H-4 | H-5 | H-6 | H-7 | H-8 | H-9 | H-10 | H-11 | H-12 | H-13 | H-14 |
| Пластичность смеси | 0,73 | 0,73 | 0,75 | 0,73 | 0,72 | 0,74 | 0,74 | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,66 | 0,66 | 0,66 |
| Пластичность после кипячения в воде 30 мин | 0,73 | 0,73 | 0,68 | 0,73 | 0,32 | 0,72 | 0,65 | 0,72 | 0,48 | 0,50 | 0,73 | 0,61 | 0,60 | 0,45 |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 50 | 60 | 50 | 60 | 60 | 50 | 60 | 50 | 60 | 60 | 40 | 80 | 90 | 90 |
| Прочность на разрыв, кг/см ² | 243 | 239 | 266 | 172 | 218 | 204 | 208 | 123 | 198 | 184 | 193 | 180 | 175 | 205 |
| Относительное удлинение, % | 950 | 935 | 975 | 940 | 860 | 950 | 940 | 990 | 950 | 880 | 990 | 900 | 880 | 950 |
| Эластичность по Шобу | 54 | 55 | 58 | 55 | 57 | 47 | 41 | 43 | 45 | 46 | 42 | 44 | 48 | 49 |
| Коэффициент старения (72 часа при 100°C) | | | | | | | | | | | | | | |
| По прочности | 0,70 | 0,94 | 0,58 | 0,85 | 0,66 | 0,89 | 0,45 | 0,96 | 0,40 | 0,84 | 0,90 | 1,0 | 0,99 | 0,85 |
| По относительному удлинению | 0,85 | 1,0 | 0,76 | 0,78 | 0,70 | 0,87 | 0,45 | 0,98 | 0,49 | 0,90 | 0,95 | 1,0 | 0,99 | 0,85 |

прочность вулканизата, но повышает его теплостойкость. Неозон Д и ДФФД повышают теплостойкость вулканизатов.

Опытные резиновые смеси на СКИ-3 в присутствии одного ускорителя — альтакса, вулканизируются медленно. Введение в смеси противостарителей неозона Д, 4010 и ДФФД активизирует вулканизацию в присутствии альтакса. Продукт 4010 и ДФФД — более активные активаторы вулканизации, чем неозон Д. В присутствии одного ускорителя — альтакса или комбинации ускорителей альтакса и тиурама (тетраметилтиурамдисульфида) смеси на СКИ-3 вулканизируются с индукционным периодом.

Смеси на СКИ-3, вулканизуемые в присутствии комбинации ускорителей альтакса и тиурама без дополнительного введения противостарителей либо с неозоном Д, дают прочные, быстровулканизирующиеся вулканизаты. Введение 4010 и ДФФД в резиновые смеси на СКИ-3, вулканизуемые в присутствии комбинации ускорителей альтакса и тиурама, снижает прочность вулканизатов. Смеси не склонны к преждевременной вулканизации.

Дополнительное введение противостарителей или их комбинации в опытные смеси с различными ускорителями на СКИ-3, СКС-30 АРКМ-15 и наирите, за исключением введения 4010 в стандартные смеси и смеси на наирите, повышает теплостойкость вулканизатов.

Неозон Д, введенный в опытную смесь на СКС-30 АРКМ-15 с ускорителем альтакс, снижает физико-механические показатели вулканизатов, кроме теплостойкости. Продукт 4010 и ДФФД обеспечивают хорошие прочностные показатели и теплостойкость вулканизатов. Очевидно, сказывается синергизм действия на вулканизацию неозона Д, содержащегося в каучуке, и введенных в смесь 4010 или ДФФД. Введение ДФФД сильно задерживает начало вулканизации.

Испытанная в смесях на СКС-30 АРКМ-15 комбинация ускорителей альтакса с тиурамом оказалась неудачной. Физико-механические показатели вулканизатов как в присутствии противостарителей, так и в их отсутствие, были низкими. Неозон Д и ДФФД повышали теплостойкость вулканизатов. Продукт 4010 несколько снижал теплостойкость по сравнению со смесью без противостарителя.

Опытные смеси на наирите, содержащие противостарители, в присутствии тиурама или альтакса имеют менее высокие физико-механические показатели, по сравнению со стандартными смесями, и широкое плато вулканизации. За исключением теплостойкости показатели в присутствии неозона Д и ДФФД более низкие, чем с 4010. Сказывается присутствие большого количества противостарителей в каучуке, в том числе и неозона Д. В комбинации с тиурамом 4010 обеспечивает более высокую теплостойкость вулканизатов наирита.

В резиновых смесях на основе наирита испытанные противостарители замедляют вулканизацию в начале процесса и расширяют плато вулканизации.

Эффективность введения противостарителей в резиновые смеси тем больше, чем меньше противостарителя содержится в каучуке. Введение в резиновую смесь противостарителей, содержащихся в каучуке, менее целесообразно, чем противостарителей, в каучуке отсутствующих.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Заиончковский. Технология заменителей кожи. Т. 1, Гизлегпром, М.—Л., 1940.
2. С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 4, 241—247, 1959.
3. Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, Н. С. Климов. Общая технология резины. «Химия», М., 1968.