

Тематическое направление: Исследование влияния технологических добавок на свойства резин на основе БНК нового поколения. Часть 4.

Порошковые стабилизаторы на основе новантокса 8 ПФДА

© Кольцов Николай Иванович,^{1*+} Ушмарин Николай Филиппович,²
Рогожина Лина Геннадьевна,¹ Иссакова Светлана Анатольевна,¹
Яруткина Анастасия Владиславовна,¹ Плеханова Анжелика Юрьевна²
и Кузьмин Михаил Владимирович¹

¹ Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений. ФГОУ ВПО «Чувашиский государственный университет им. И.Н. Ульянова». Пр., Московский, 15. г. Чебоксары, 428015. Чувашская республика. Россия. Тел.: (8352) 45-24-68. E-mail: koltsovni@mail.ru

² Технический отдел по резино-техническим изделиям ФГУП «Чебоксарское производственное объединение им. В.И. Чапаева». Ул. Социалистическая, 1. г. Чебоксары, 428006. Чувашская республика. Россия. Тел.: (8352) 39-62-39.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: стабилизаторы, новантокс 8 ПФДА, ацетонанил Н, нафтам-2, диафен ФП, наполнители, мел химически осаждённый, белая сажа БС-120, росил 175, бутадииенитрильные каучуки, маслобензостойкие резины, пласто-эластические свойства, физико-механические показатели, многократные деформации, термостойкость, тепловое старение.

Аннотация

На основе новантокса 8 ПФДА, минеральных наполнителей мела химически осаждённого, белой сажи БС-120 и росила 175 разработаны не пылящиеся порошковые стабилизаторы, которые изучены в составе резин на основе бутадииен-нитрильных каучуков (БНК) нового поколения. Установлено, что наполнители не влияют на стабилизирующие свойства новантокса 8 ПФДА и его порошковые формы являются эффективными противоутомителями и стабилизаторами термостойких резин. Они совместно с диафеном ФП позволяют получать озоностойкие резины. Введение в систему защиты порошковых форм новантокса 8 ПФДА улучшает динамические свойства вулканизатов, а также сохраняет их прочностные показатели после воздействия повышенных температур и агрессивных сред.

Введение

В предыдущей статье [1] исследована возможность использования новантокс 8 ПФДА для улучшения теплоагрессивостойкости маслобензостойких резин на основе БНК нового поколения. В данном сообщении исследована возможность применения для этих резин в качестве стабилизаторов порошковых форм новантокса 8 ПФДА с неорганическими наполнителями с целью сохранения эксплуатационных свойств вулканизатов в условиях воздействия повышенных температур и агрессивных сред.

Результаты и их обсуждение

Новантокс 8 ПФДА выпускается в жидкой форме, что накладывает определённые трудности при его использовании в резиновых смесях. Поэтому были проведены исследования по улучшению его выпускной формы в виде порошков с различными минеральными наполнителями (мел природный; мел химически осаждённый; каолин, микарб, миволл, белая сажа БС-120 и росил 175) для получения стабилизаторов теплового старения масло-бензостойких резин. Вначале для изучения влияния наполнителей на стабилизирующие свойства новантокса 8 ПФДА в составе композиций они смешивали в соотношении 1:1. При этом соотношении только две композиции имели форму порошка (смеси с белой сажой БС-120 и росилом 175). Композиции новантокса 8 ПФДА с остальными наполнителями были полужидкими и требовали корректировки количеств наполнителя. Так, например, чтобы

получить стабилизаторы нужной выпускной формы новантокс 8 ПФДА смешивали с каолином или химически осаждённым мелом в соотношении 1:2. Полученные композиции были изучены в модельной резине на основе нитриласта 18М состава (масс. ч.): каучук (100.00); тиазол 2МБС (1.50); гуанид Ф (0.50); цинковые белила (5.00); стабилизатор (3.00). В табл. 1 приведены свойства этой резины, содержащей по 6.00 масс. ч. порошковых форм новантокса 8 ПФДА на основе различных наполнителей.

Табл. 1. Влияние наполнителей на стабилизирующие свойства порошковых форм новантокса 8 ПФДА в составе модельной резины на основе нитриласта 18М

Показатели	Варианты									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Соппротивление подвулканизации при 120 °С										
M _{max} , ед. Муни	69	66	66	70	65	65	66	69	66	66
M _{min} , ед. Муни	48	44.5	45	45	44.5	45	45	45	45.5	45.5
t ₅ , мин.	14.5	8.5	12	12.0	12	11.5	11.5	12	11.5	12
t ₃₅ , мин.	17.5	12.5	16	17.0	16.5	15	15	17	16	17
Свойства резины(143 °С x 30 мин.)										
f ₃₀₀ , МПа	17.5	17.7	15.4	16.5	15.9	16.3	15.5	17.0	14.8	15.9
f _p , МПа	23.8	24.0	22.4	25.0	23.0	24.6	25.0	25.2	20.2	22.0
ε _p , %	500	530	530	560	550	520	600	560	550	500
H, межд. ед.	60	62	58	60	60	62	57	59	60	60
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B, кН/мм	43	57	43	55	51	54	52	56	53	53
S ₂ , %	25	22	20	22	20	20	20	24	20	20
Изменения свойств резины после старения в воздухе (100 °С x 24 ч)										
Δf _p , %	-5.6	-4.7	-3.5	-2.2	-2.2	-3.1	-5.3	-4.5	-7.0	-3.0
Δε _p , %	-17.9	-15.8	-13.7	-12.6	-19.4	-13.8	-15.3	-13.8	-13.1	-13.8
ΔH, межд. ед.	+1	0	+1	+1	+1	+1	+2	+1	+1	+1
Изменения свойств резины после старения в воздухе (100 °С x 72 ч)										
Δf _p , %	-42.6	-30.5	-36.0	-32.7	-35.0	-34.4	-39.8	-27.0	-44.1	-43.3
Δε _p , %	-53.1	-34.1	-39.2	-33.9	-30.7	-31.0	-32.7	-29.3	-50.0	-49.2
ΔH, межд. ед.	+7	+7	+7	+6	+7	+7	+8	+7	+8	+6
Изменение массы резины после воздействия СЖР-3 (100 °С x 24 ч)										
Δm, %	25.1	18.7	19.0	18.1	19.9	18.4	18.8	17.7	18.6	18.9

Примечание: Варианты: 1 – без стабилизатора; 2 – новантокс 8 ПФДА; 3 – новантокс 8 ПФДА+скар-лет 315; 4 – новантокс 8 ПФДА+БС-120; 5 – новантокс 8 ПФДА+мел природный; 6 – новантокс 8 ПФДА+мел химически осаждённый; 7 – новантокс 8 ПФДА+каолин; 8 – новантокс 8 ПФДА+росил 175; 9 – новантокс 8 ПФДА+миккарб; 10 – новантокс 8 ПФДА+миволл.

Из табл. 1 видно, что используемые в композициях с новантоксом 8 ПФДА тонкодисперсные наполнители не одинаково влияют на прочностные свойства резины и их изменения после старения в воздухе при повышенной температуре. Из всех изученных наполнителей наибольший интерес представляют белая сажа БС-120 (удельная поверхность 120 м²/г), росил 175 (удельной поверхностью 175 м²/г) и химически осаждённый мел (удельной поверхностью 30 м²/г) (варианты 4, 6, 8).

В дальнейшем, на основе выбранных наполнителей, готовили порошковые стабилизаторы путём усреднения концентрации новантокса 8 ПФДА по объёму носителя в смесителе с Z-образными лопастями и перетирания композиции в аппаратах типа «краскотёрка». В результате были получены не пылящиеся порошкообразные стабилизаторы, составы которых приведены в табл. 2.

В дальнейшем эти порошковые стабилизаторы изучались в составе ранее исследованной резины (вариант 4, табл. 3 статьи [1]). Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что замена ацетонанила Н на порошковые новантокси, с меньшим содержанием новантокса 8 ПФДА, привела к существенному изменению вулканизационных характеристик резиновой смеси (показатели t₅, t₃₅, t₉₀ увеличились) при сохранении прочностных свойств и улучшении теплостойкости резины. Для выяснения причин наблюдающихся различий были проведены сравнительные исследования не наполненной

Полная исследовательская публикация _ Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Рогожина Л.Г., Исакова С.А., Яруткина А.В., Плеханова А.Ю. и Кузьмин М.В. модельной резины на основе нитриласта 18М, содержащей диафен ФП, новантокс 8 ПФДА и порошковый новантокс П. В качестве контрольного варианта была выбрана резина, стабилизированная диафеном ФП. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Табл. 2. Свойства порошковых стабилизаторов, полученных сорбцией новантокса 8 ПФДА на различных наполнителях

Наименование продукта	Соотношение носитель: новантокс 8 ПФДА	Содержание новантокса 8 ПФДА в композиции, %	Цвет композиции
Новантокс П	БС-120 1:1	50.2	слабо серый
Новантокс П-БС	БС-120 1:1.5	59.5	слабо серый
Новантокс П-Р	Росил 175 0.25:1	80.1	чёрный
Новантокс П-МХ	Мел химич. 0.5:1	32.5	чёрный

Табл. 3. Свойства резины на основе нитриласта 18М при замене ацетонанила Н на порошковые новантоксы

Показатели	Варианты (содержание стабилизаторов в масс. ч.)			
	диафен ФП (1) ацетонанил Н (2)	диафен ФП (1) новантокс П (4)	диафен ФП (1) новантокс П-МХ (6)	диафен ФП (1.0) новантокс П-Р (2.5)
Вулканизационные характеристики резиновой смеси				
t ₅ , мин. (120 °С)	24	34	34	33
t _s , мин. (150 °С)	12.0	13.7	13.6	14.0
t ₉₀ , мин. (150 °С)	13.3	16.0	16.2	16.3
Свойства резины (150 °С x 30 мин.)				
f ₃₀₀ , МПа	8.1	8.9	8.1	8.3
f _p , МПа	14.4	14.9	14.8	14.6
ε _p , %	340	310	340	350
V, Н/мм	47	55	51	57
H, ед. ШОР А	60	63	60	63
Изменения свойств резины после старения в воздухе (100 °С x 72 ч)				
Δf _p , %	-16.4	-11.7	-12.0	-11.1
Δε _p , %	-36.1	-22.9	-24.8	-22.0
Изменения свойств резины после воздействия СЖР-3 (100 °С x 24 ч)				
Δf _p , %	+3.4	+5.5	+3.0	+5.7
Δε _p , %	-35.7	-29.9	-30.7	-29.1

Табл. 4. Влияние диафена ФП, новантокса 8 ПФДА и новантокса П (в эквимольных количествах по основному веществу) на свойства модельной ненаполненной резины на основе нитриласта 18М

Показатели	Варианты (стабилизаторы, масс. ч.)		
	Диафен ФП (1)	Новантокс 8 ПФДА (1.4)	Новантокс П (2.8)
Вулканизационные характеристики резиновой смеси			
t ₅ , мин. (120 °С)	15	26	31
t _s , мин. (150 °С)	7.5	7.9	8.0
t ₉₀ , мин. (150 °С)	10.2	12.5	13.3
Свойства резины (150 °С x 30 мин.)			
f ₃₀₀ , МПа	14.1	14.6	14.0
f _p , МПа	23.9	23.6	23.5
V, Н/мм	19	17	22
Коэффициенты сохранения свойств резины после старения в воздухе (100 °С x 72 ч)			
K _{сп.}	0.85	0.88	1.15
K _{сов.}	0.85	0.83	0.91

Из приведённых в табл. 4 данных видно, что замена диафена ФП на новантокс 8 ПФДА и новантокс П привела к увеличению индукционного периода вулканизации t₅ и времени начала вулканизации t_s. Значения упруго-прочностных свойств вулканизатов, полученных с применением всех трех стабилизаторов, практически не отличались, кроме заметного

возрастания сопротивления раздиру для резины с новантоксом П. Коэффициенты сохранения прочности ($K_{сп}$) и относительного удлинения ($K_{соу}$) после теплового старения на воздухе для опытных (с новантоксом 8 ПФДА и новантоксом П) и базового (с диафеном ФП) вариантов резины оказались практически одинаковыми. Для резины с новантоксом П по сравнению с резиной с диафеном ФП наблюдается даже рост прочности после её теплового старения. Это связано с тем, что в ходе такого старения диафен ФП полностью расходуется уже после 48 часов использования, как за счёт участия в реакциях обрыва кинетических цепей окисления, так и за счёт испарения из резины. Новантокс 8 ПФДА имеет молекулярную массу (296) на 31% выше, чем диафен ФП (226), что обеспечивает его лучшую сохранность в резине при тепловом старении за счёт значительно меньшего испарения. В ненаполненной резине с применением новантокса 8 ПФДА при тепловом старении продолжают идти процессы пост вулканизации при подавлении деструкции за счёт сохранения ингибирующей роли антиоксиданта, что приводит даже к увеличению прочностных свойств резин. В процессе эксплуатации изделий, содержащих новантокс П, новантокс 8 ПФДА постепенно десорбируется с поверхности порошкообразного носителя и легче растворяется в резине на основе полярных каучуков, благодаря чему проявляет лучшие стабилизирующие свойства по сравнению с диафеном ФП.

Таким образом, новантокс 8 ПФДА и особенно новантокс П заметно увеличивают стойкость к подвулканизации ненаполненных резиновых смесей, в меньшей мере замедляют их вулканизацию и время достижения оптимума вулканизации, положительно влияют на стойкость резин к воздействию тепло- и агрессивных сред. Следовательно, при замене ацетонанила Н на новантокс П в рецептурах резин с большим содержанием особенно малоактивных наполнителей следует учитывать замедляющее действие новантокса П, несмотря на то, что новантокс 8 ПФДА в таких резинах может оказывать противоположное действие, сходное с действием вторичного ускорителя вулканизации.

Влияние замены ацетонанила Н на новантоксы 8 ПФДА и П на прочность связи резина-металл, усталостную выносливость и озоностойкость изучалось для высоко наполненной резины на основе БНКС-28АМН, содержащей ТУ П 324, ТУ П 514, мел, белила цинковые, стеариновую кислоту, тиазол 2МБС, серу, диафен ФП и ацетонанил. Поскольку эта резина используется для изготовления деталей, работающих в контакте с кислородом воздуха, в ее составе была сохранена 1.00 масс. ч. диафена ФП. Полученные в ходе исследований результаты приведены в табл. 5.

Табл. 5. Сравнительные свойства резины на основе БНКС-28АМН при замене ацетонанила Н на новантоксы 8 ПФДА и П

Показатели	Варианты (стабилизаторы, масс. ч.)		
	Ацетонанил Н (2)	Новантокс 8 ПФДА (2.1)	Новантокс П (4.2)
t_5 , мин. (120 °С)	29	25	28
t_5 , мин. (150 °С)	5.5	4.3	6,7
t_{90} , мин. (150 °С)	13.5	11.5	14.0
f_{300} , МПа	12.9	13.0	13.4
f_p , МПа	15.9	17.1	16.9
B , Н/мм	56	59	58
σ (Ст.3, латунь), МПа	3.7	3.7	3.9
N , тыс. циклов	2.8	4.5	6.9
Озоностойкость ($T = 50$ °С, $[O_3] = 10^{-4}$ %, объёмн., $\epsilon = 15\%$, экспозиция 8 ч).			
Характер трещин после озонного старения	Слабо заметные по всей пластине	Слабо заметные по пластине, крупные по торцам	Слабо заметные на рабочем участке

Как видно, замена ацетонанила Н на эквимольные количества новантоксы 8 ПФДА и П не вызвала заметных изменений кинетических и физико-механических свойств резины. Важным результатом является возрастание у резины с новантоксом П усталостной выносливости, несмотря на более высокое значение напряжения при 300% удлинении. Установлено, что прочность связи резина-металл через латунь для опытных вариантов находится на уровне базового варианта резины. По озоностойкости опытные и базовый варианты резины практически не отличаются. В табл. 6 приведены сравнительные результаты исследования

© Бутлеровские сообщения. 2010. Т.22. №10. [E-mail: journal.bc@gmail.com](mailto:journal.bc@gmail.com) 45

Табл. 6. Сравнительные свойства стандартной резины на основе БНКС-28 АМН, стабилизированной новантоксом П вместо нафтама-2 в сочетании с диафеном ФП

Показатели	Варианты (содержание стабилизаторов в масс. ч.)				
	1	2	3	4	5
	диафен ФП (1) нафтам-2 (2)	диафен ФП (1) новантокс П (2)	диафен ФП (1) новантокс П (3)	диафен ФП (1) новантокс П (4)	диафен ФП (0,5) новантокс П (4)
Сопrotивление подвулканизации при 120 °C					
M _{max} , ед. Муни	81	83	83	86	87
M _{min} , ед. Муни	44	45	44	44.5	47
t ₅ , мин.	33	24	28	26.5	32
t ₃₅ , мин.	36.5	28	32	30.5	36.5
Реометр Монсанто, 143 °C					
t ₅ , мин.	4.3	3.8	13.9	3.1	3.0
t ₉₀ , мин.	15.3	14.0	14.4	14.7	14.7
Свойства резины (143 °C x 40 мин.)					
f ₃₀₀ , МПа	10.7	9.9	10.9	11.1	12.3
f _p , МПа	24.8	23.9	25.0	25.9	27.1
ε _p , %	540	530	510	510	500
H, межд. ед	64	63	64	68	70
σ (Ст.3, Латушь), МПа	2.5	2.5	2.6	2.8	2.8
B, Н/мм	62	61	66	66	68
Изменения свойств резины после старения в воздухе (100 °C x 72 ч)					
Δf _p , %	-33.8	-32.1	-34.9	-33.1	-32.9
Δε _p , %	-41.1	-39.6	-36.6	-36.9	-36.5
Δm, м-ксилол, (23 °C x 96 ч), %	73	76	70	66	66
Озоностойкость при [O ₃] = 5 x 10 ⁻⁵ %, T = 50 °C, ε = 50%	мелкие трещины через 4 ч	крупные трещины через 2 ч	мелкие трещины через 3 ч	мелкие трещины через 4 ч	мелкие трещины через 4 ч
Изменения свойств резины после экспозиции на открытой площадке в течение 6 месяцев*					
Δf _p , %	-47.9	-55.1	-48.8	-44.1	-44.8
Δε _p , %	-66.2	76.0	-64.8	-51.1	-50.7

Примечание: * – все образцы резины во время экспозиции на открытой площадке изменили цвет от чёрного до темно-коричневого и стали жёсткими.

Из табл. 6 следует, что замена 2 масс. ч. нафтама-2 на новантокс П в дозировках не менее 4.00 масс. ч. в сочетании с диафеном ФП (0.50-1.00 масс. ч.) позволяет сохранить озоностойкость опытных вулканизатов на уровне базовой резины. При этом улучшаются прочностные показатели резины, сопротивляемость к воздействию агрессивных сред при повышенной температуре, увеличивается прочность связи резины с металлом. При дозировке новантокса П 4.00 масс. ч. также наблюдается повышение твердости и уменьшение относительного удлинения при разрыве резины, что, по-видимому, связано с дополнительным введением наполнителя в состав порошкового стабилизатора и улучшением структуры вулканизационной сетки за счет совулканизирующих свойств новантокса 8 ПФДА. Последнее подтверждается уменьшением степени набухания резины с новантоксом П в м-ксилоле по сравнению с базовым вариантом резины.

В дальнейшем исследовалось влияние новантокса П-БС (содержание активного вещества 59.5%) на динамические свойства резины на основе БНКС-28АМН, ТУ N 220, ДБФ, цинковые белила, стеариновую кислоту, 2-меркаптобензтиазол и серу. Базовая резина содержала комбинацию стабилизаторов (масс. ч.): диафен ФП (1.00), ацетонанил Н (2.00), воск ЗВ-П (2.00). Контрольная резина – диафен ФП (1.00) и воск ЗВ-П (2.00), а опытная резина – диафен

Табл. 7. Влияние замены ацетонанила Н (2.00 масс. ч.) на новантокс П-БС (1.26 масс. ч.) на сопротивление тепловому старению, усталостную выносливость и озоностойкость резины на основе БНКС-28АМН

Показатели	Варианты		
	базовый	контрольный	опытный
f_{300} , МПа	7.1	7.4	8.9
f_p , МПа	16.7	17.1	18.0
ϵ_p , %	420	400	400
Н, Шор А/ИСО	67/65	66/64	67/66
Изменения свойств резины после старения в воздухе (100 °С x 72 ч)			
Δf_p , %	-22.5	-18.1	-16.6
$\Delta \epsilon_p$, %	-39.1	-44.0	-40.6
Свойства резины после старения в воздухе (100 °С x 24 ч)			
f_p , МПа	12.2	9.5	12.9
ϵ_p , %	210	250	250
Коэффициент сохранения прочности (относительно базового)	100	77.8	106
Изменения свойств резины после воздействия СЖР-3 (100 °С x 24 ч)			
Δf_p , %	-16.4	-16.0	-13.1
$\Delta \epsilon_p$, %	-33.9	-31.7	-22.4
Озоностойкость, T = 50 °С, [O ₃] = 10 ⁻⁴ % объёмн., ϵ = 15%, экспозиция 8 ч			
Характеристика трещин	очень мелкие	множество	трещин нет
		глубоких трещин	

Из приведённых в табл. 7 данных видно, что замена ацетонанила Н на новантокс П-БС приводит к заметному увеличению озоностойкости и агрессивностойкости резины, что указывает на более высокую эффективность защитных свойств новантокса П-БС, чем ацетонанила Н, в сочетании с диафеном ФП.

Табл. 8. Влияние замены нафтама-2 на новантокс П-Р на сопротивление тепловому старению, усталостную выносливость и озоностойкость резины на основе БНКС-28АМН

Показатели	Варианты		
	базовый	контрольный	опытный
f_{300} , МПа	7.1	7.4	7.9
f_p , МПа	13.7	13.1	14.0
ϵ_p , %	360	350	330
Н, Шор А/ИСО	66/65	65/63	66/64
Изменения свойств резины после старения в воздухе (100 °С x 72 ч)			
Δf_p , %	-22.5	-23.1	-21.0
$\Delta \epsilon_p$, %	-34.1	-34.8	-30.9
Свойства резины после старения в воздухе (100 °С x 24 ч)			
f_p , МПа	12.0	11.5	14.5
ϵ_p , %	460	480	480
Коэффициент сохранения прочности (относительно базового)	100	96	120.8
Озоностойкость, 50 °С, [O ₃] = 10 ⁻⁴ % объёмн., ϵ = 15%, экспозиция 8 ч			
Характеристика трещин	очень мелкие трещины	редкие глубокие трещины	очень мелкие трещины

Исследования композиции новантокса 8 ПФДА с росилом 175 (новантокс П-Р) совместно со стабилизирующей системой диафеном ФП и воском ЗВ-П в резине для пластин на основе БНКС-28АМН также дали положительные результаты. Изучаемая резина содержала тиурам, белила цинковые, стеариновую кислоту, ТУ П 803 и ДБФ. Свойства опытной резины сравнивали с базовой и контрольной резинами. В качестве стабилизирующей системы базовая резина содержала (масс. ч.): диафен ФП (1.00), нафтам-2 (2.00) и воск ЗВ-П (1.00),
 © Бутлеровские сообщения. 2010. Т.22. №10. _____ E-mail: journal.bc@gmail.com _____ 47

контрольная резина – диафен ФП (1.00) и воск ЗВ-П (1.00), опытная резина – диафен ФП (1.00), новантокс П-Р (0.90) и воск ЗВ-П (1.00). Свойства изученных резин (режим вулканизации 143 °С x 30 мин.) приведены в табл. 8.

Из табл. 8 следует, что замена нафтама-2 на новантокс П-Р, взятого в меньшей дозировке, приводит к увеличению прочностных свойств и сохранению озоностойкости резины на уровне базовой. При этом также опытная резина на 20.8% лучше сохраняет прочностные свойства после старения в воздухе при температуре 100 °С.

На рис. 1 приведены результаты исследования усталостных свойств (после многократного растяжения при статической составляющей 100% и амплитуде динамической составляющей 20%) резин на основе БНКС-28АМН, полученных серной и тиурамной вулканизацией.

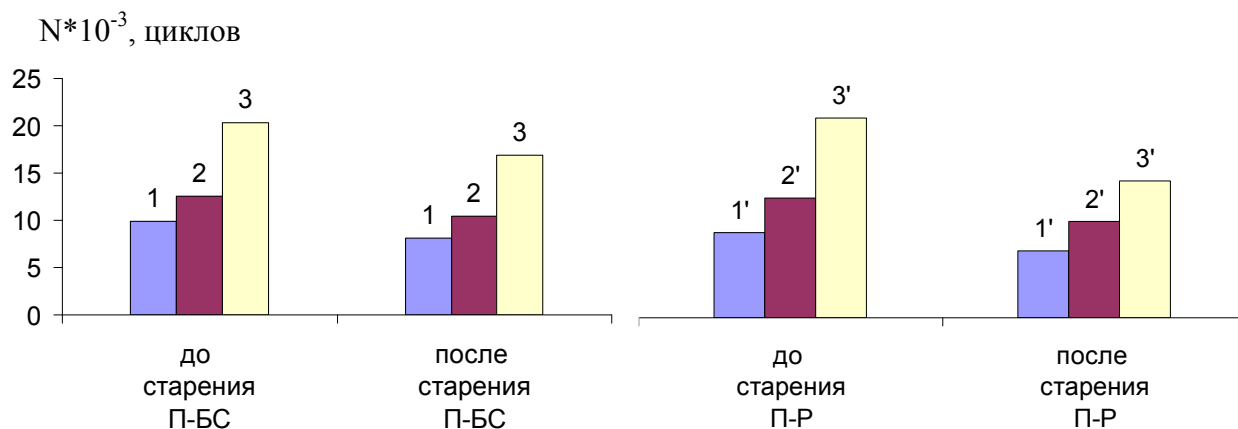


Рис. 1. Влияние порошковых новантоксов на усталостную выносливость резин на основе БНКС-28АМН при серной (1-3) и тиурамной (1'-3') вулканизации для вариантов: 1, 1' – базового; 2, 2' – контрольного; 3, 3' – опытного

Как видно, для опытной резины, полученной серной вулканизацией, замена ацетонанила Н на новантокс П-БС приводит к увеличению усталостной выносливости при многократном растяжении как до, так и после предварительного теплового старения. Аналогичные результаты наблюдаются для опытной резины, полученной тиурамной вулканизацией при замене нафтама-2 на новантокс П-Р. Повышение усталостной выносливости резин, содержащих порошковые новантоксы, по-видимому, связано с образованием из молекул новантокса 8 ПФДА нитроксильных радикалов, которые ингибируют процесс разрастания микротрещин при эксплуатации резино-технических изделий [2].

Табл. 9. Свойства резины на основе БНКС-28АМН в зависимости от дозировки перкадокса и стабилизаторов

Показатели	Стабилизаторы и перкадокс (масс. ч.)				
	Диафен ФП (2)+ ацетонанил Н (1)+ перкадокс (4,5)	Новантокс П-МХ (6)		Новантокс П-МХ (8)	
		Перкадокс (4,5)	Перкадокс (3)	Перкадокс (4,5)	Перкадокс (3)
f _p , МПа	15.6	16.5	17.1	16.2	15.7
В, кН/м	55	60	69	50	55
ОДС: (125 °С x 24 ч), %	44.5	33.4	34.9	41.4	42.3
(150 °С x 24 ч), %					
Δm, м-ксилол, (23 °С x 72 ч), %	79.9	58.9	60.1	71.6	72.1
Δf _p , воздух, (125 °С x 24 ч), %	+6.4	+14.5	+14.5	+5.5	+6.1

Как уже отмечалось, молекулярная масса диафена ФП ниже, чем у новантокса 8 ПФДА, их температуры испарения составляют 150 и 200 °С соответственно. Поэтому новантокс 8

ПФДА медленее диффундирует из резины и меньше вымывается из нее. Кроме того, за счёт дифильности из-за наличия алифатического радикала наблюдается лучшая совместимость новантокса 8ПФДА, чем диафена ФП, с неполярными фрагментами каучука. Все это свидетельствует о более высоком ресурсе защитного действия порошковых форм новантокса 8 ПФДА, чем диафена ФП. В табл. 9 и на рис. 2 приведены свойства резины на основе БНКС-28АМН, стабилизированной диафеном ФП и новантоксом П-МХ. Особенностью этой резины является то, что пероксидная вулканизация, необходимая для достижения максимальной термостойкости, ингибируется вводимым в эту резину для сохранения термостабильности диафеном ФП. Это компенсируется увеличением дозировки перкадокса. И наоборот, использование больших количеств перкадокса приводит к увеличенному расходу диафена ФП при вулканизации и к потере его функции как стабилизатора.

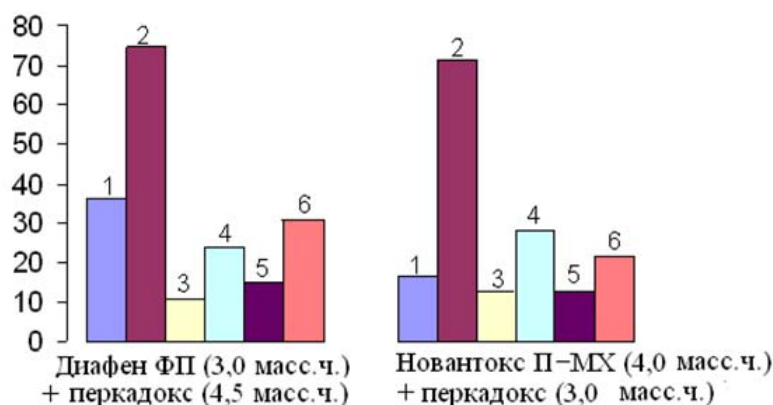


Рис. 2. Свойства резины на основе БНКС 28АМН с диафеном ФП и новантоксом П-МХ, после старения при 125 °С в течение 72 ч: 1 – изменение объёма в СЖР-3, %; 2 – твердость, ед. Шор А; 3 – условная прочность при растяжении, МПа; 4 – относительное удлинение при разрыве ($\epsilon_r \cdot 10^{-1}$), %; 5 – ОДС, %; 6 – ОДС (150 °С x 24 ч), %

Из табл. 9 и рис. 2 следует, что при уменьшении содержания перкадокса и композиционного стабилизатора для опытной резины по сравнению с базовой резиной наблюдается сохранение деформационно-прочностных свойств после теплового старения и увеличение термостойкости по показателю ОДС на 15-25%. Опытная резина после старения не только сохраняет высокий уровень прочности, но для нее снижается скорость накопления остаточной деформации даже при 150 °С, определяющая работоспособность резиновых элементов. Аналогичные результаты были получены при использовании новантоксов П, П-БС, П-Р вместо диафена ФП для маслобензостойких резин, эксплуатируемых в закрытых узлах машин и оборудования.

Экспериментальная часть

Исследования свойств резиновых смесей и резин проводились с использованием методик, изложенных в [1].

Выводы

Показана возможность применения порошковых форм новантокса 8 ПФДА с различными минеральными наполнителями в качестве эффективных стабилизаторов теплового старения для маслобензостойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков нового поколения. Порошковые формы являются эффективными противоутомителями резин, работающих при многократных деформациях, а также стабилизаторами термостойких резин при повышенных температурах в отсутствие кислорода воздуха. На основе диафена ФП и порошковых форм новантокса 8 ПФДА получены озоностойкие резины. Разработаны стабилизирующие системы, улучшающие динамические и эксплуатационные свойства резин в условиях воздействия повышенных температур и агрессивных сред.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, госконтракт № П864.

Основные условные обозначения

$M_{B_{1+4}}, 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	– вязкость по Муни при 100 °С;
P	– пластичность по Карреру;
M_{max}/M_{min}	– максимальная и минимальная вязкости (крутящие моменты) при 120 °С;
t_5	– время от начала испытания, при котором вязкость резиновой смеси превышает минимальную вязкость M_{min} на 5 единиц при 120 °С;
t_{35}	– время от начала испытания, при котором вязкость резиновой смеси превышает минимальную вязкость M_{min} на 35 единиц при 120 °С;
t_s	– время начала вулканизации при заданной температуре;
t_{90}	– время выхода на оптимум вулканизации при заданной температуре;
$f_{100}, f_{200}, f_{300}$	– условное напряжение при заданном удлинении;
f_p	– условная прочность при растяжении;
f_k	– когезионная прочность;
ε_p	– относительное удлинение при разрыве;
H	– твёрдость;
B	– сопротивление раздиру;
S	– эластичность по отскоку;
σ	– прочность связи при отрыве или отслаивании, МПа
R_s	– миграция стабилизатора из резины, отн. ед.;
N	– количество циклов при многократной деформации;
$ОДС(T, t)$	– остаточная деформация сжатия после выдержки образца резины при температуре T в течение времени t , начальная деформация сжатия $\varepsilon=30\%$;
$\Delta f_p, \Delta \varepsilon_p, \Delta H$	– изменение показателя, равное отношению его значения после старения в определённой среде (воздух, стандартные жидкости для резин: СЖР-1, СЖР-3, изооктан+толуол в соотношении 7:3) к исходному значению, умноженному на 100%;
ΔH	– разность твердостей резины после и до старения;
$\Delta m, \Delta V$	– изменения массы и объёма соответственно.

Литература

- [1] Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Петров А.Е., Петрова Н.П., Петрова Н.Н., Верхунов С.М. Исследование влияния технологических добавок на свойства резин на основе БНК нового поколения. Часть 3. Новантокс 8 ПФДА. *Бутлеровские сообщения*. 2010. Т.21. №9. С.22-28.
- [2] Кавун С.М., Винокуров Ю.В., Соколовский А.А. О возможности импортзамещения диафена ФП на новантокс П в шинах и РТИ. *Каучук и резина*. 2009. №5. С.12-18.