

УДК 678.04

М.Н. Терещук, А.С. Игнатенко, А.К. Леванюк, Ю.Н. Ващенко

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛИМЕРНОГО АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО СТАБИЛИЗАТОРА. СООБЩЕНИЕ I.
МОДЕЛЬНЫЕ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА**

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Методом ортогонального центрального композиционного планирования эксперимента (ОЦКПЭ) изучено влияние соотношения компонентов вулканизирующей группы на характеристики модельных резин на основе натурального каучука в присутствии полимерного аминосодержащего стабилизатора (ПАС). Показана возможность использования его в качестве противостарителя. Установлено, что в присутствии ПАС необходимо корректировать содержание серы и сульфенамида Ц.

© М.Н. Терещук, А.С. Игнатенко, А.К. Леванюк, Ю.Н. Ващенко, 2013

Постоянное расширение сферы использования изделий из полимерных композиционных материалов, в частности, резин и повышение требований к условиям переработки и эксплуатации последних влечет за собой повышение качества изделий и увеличения срока их эксплуатации. Ненасыщенность эластомеров является причиной их уникальных высокоэластических свойств, в тоже время наличие двойных связей делает эластомеры восприимчивыми к действию кислорода, озона и термической деструкции. При длительном хранении или эксплуатации каучуков, резин и резинотехнических изделий, как известно, изменяются их физические, химические и механические свойства, протекает так называемый процесс старения [1–3]. Важнейшими проблемами химии и технологии эластомерных материалов являются выяснение механизмов процесса старения и изыскание средств защиты каучуков и резин от старения. В качестве средств защиты резин от старения изучен довольно широкий спектр соединений, но практически используются лишь несколько продуктов, таких как: N-изопропил-N'-фенилп-фенилендиамин (диафен ФП или IPPD), олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (ацетонанил Н), производство которых отсутствует в Украине [4]. В связи с этим, современная резиновая промышленность Украины имеет острую потребность в создании эффективных стабилизаторов резин, в том числе и на основе отечественного сырья.

К недостаткам применяемых стабилизаторов следует отнести их летучесть, в результате которой снижается их концентрация в полимерном материале и, следовательно, повышается опасность преждевременного выхода из строя изделий вследствие старения. Одним из путей решений данной проблемы является применение полимерных противостарителей для каучуков и резин [5]. К таким соединениям можно отнести и полимерные аминосодержащие стабилизаторы (ПАС), которые благодаря своей высокой молекулярной массе дольше сохраняются в резинах при длительном старении, эксплуатации и хранении [6,7].

Известно [8–10], что стойкость резин к термическим, термоокислительным и механическим воздействиям определяется не только природой эластомера, но и структурой ее вулканизационной сетки. Природа поперечных свя-

зей и их концентрация оказывают существенное влияние на процессы старения эластомерных материалов. Наличие аминосодержащих соединений в резинах оказывает существенное влияние на структуру вулканизационной сетки [11]. Функциональные группы, содержащиеся в составе изучаемого полимерного стабилизатора, также способны влиять на концентрацию поперечных связей в резинах. Параметры структуры вулканизационной сетки во многом зависят от соотношения компонентов в составе вулканизирующей группы, в частности, вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации.

Задачей настоящей работы явилось изучение зависимости эффективности действия полимерного азотсодержащего стабилизатора – модифицированного полиаминогуанидина в эластомерных композициях при различном соотношении компонентов вулканизирующей группы.

В качестве объектов исследования были выбраны модельные резиновые смеси на основе НК, СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15, следующего состава, мас.ч.: каучук (100,0), стеариновая кислота (3,0), оксид цинка (3,0) ПАС (2,0). В составе вулканизирующей группы варьировалось содержание серы от 1,4 до 2,0 мас.ч. и сульфенамида Ц – от 0,9 до 1,5 мас.ч. В данном сообщении представлены результаты исследований при использовании модельных резиновых смесей на основе натурального каучука.

Наиболее полно рассмотреть влияние соотношения сера/ускоритель позволяет метод ортогонального центрального композиционного планирования эксперимента (ОЦКПЭ) [12]. Методом ортогонального центрального композиционного планирования эксперимента (ОЦКПЭ) для двух факторов, варьируемых на трех уровнях, изучена зависимость свойств резин, содержащих ПАС, от соотношения сера/ускоритель. В табл. 1 представлен перевод содержания изучаемых компонентов в условный масштаб, а в табл. 2 – матрица планирования эксперимента.

Согласно матрице планирования были изготовлены модельные смеси для каждого типа эластомерной основы.

С целью снижения погрешности эксперимента серу и сульфенамид Ц вводили в заранее приготовленную маточную резиновую смесь на лабораторных вальцах с температурой валков $50 \pm 2^\circ\text{C}$ при постоянном зазоре и одинаковом

Таблица 1

Шаг варьирования и значения основных уровней содержания исследуемых компонентов

Исследуемые компоненты	Фактор	Значение среднего уровня, мас.ч	Шаг варьирования, мас.ч.	Значение дозировок, мас.ч., на уровнях		
				-1	0	+1
Сера техническая	X_1	1,7	0,3	1,4	1,7	2,0
Сульфенамид Ц	X_2	1,2	0,3	0,9	1,2	1,5

для всех композиций общем времени обработки. После вылежки модельные композиции вулканизовали в электропрессе при температуре 153°C в течение 15 мин.

Таблица 2
Матрица планирования эксперимента для двух факторов

Обозначение смеси	Значения уровней переменных в условном и натуральном масштабе			
	X ₁		X ₂	
	услов. ед.	мас.ч.	услов. ед.	мас.ч.
1	-1	1,4	-1	0,9
2	-1	1,4	0	1,2
3	-1	1,4	+1	1,5
4	0	1,7	-1	0,9
5	0	1,7	0	1,2
6	0	1,7	+1	1,5
7	+1	2,0	-1	0,9
8	+1	2,0	0	1,2
9	+1	2,0	+1	1,5

Влияние компонентов вулканизирующей группы в составе модельных резин, содержащих ПАС, оценивали по кинетике вулканизации; способности к набуханию в среде о-ксилола и по основным физико-механическим показателям. Расчет параметров вулканизационной сетки (степень сшивания и концентрацию поперечных связей) вели по методикам, изложенным в [13.]

Модель поведения исследуемой системы

была построена с привлечением вероятностно-статистических методов. Такие модели позволяют установить зависимость параметров оптимизации (свойства резин) от значения факторов (соотношения сера/ускоритель).

При обработке опытных данных использовались принципы регрессионного анализа [14, 15]. Для математического описания зависимостей свойств от состава смеси использовали уравнение регрессии второй степени:

$$R = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2. \quad (1)$$

Коэффициенты уравнения регрессии рассчитывали по результатам испытаний девяти экспериментальных смесей (табл. 2). Десятой смесью в качестве контрольной выбрана резина, содержащая 2,0 мас.ч. ацетонанила Н вместо ПАС, с содержанием серы и сульфенамида Ц, соответствующих нулевому уровню, т.е. 1,7 мас.ч. и 1,2 мас.ч. соответственно.

Исходные данные для определения коэффициентов уравнения регрессии по каждому из параметров оптимизации, представлены в табл. 3.

В качестве параметров оптимизации были выбраны вулканизационные характеристики резиновых смесей, физико-механических свойства вулканизатов и концентрация поперечных связей в них. Результаты, полученные в процессе испытания, позволили определить коэффициенты в уравнениях регрессии для различных показателей.

В соответствии с параметрами оптимизации

Таблица 3

Исходные экспериментальные данные резин на основе НК с ПАС

Наименование показателя	2,0 мас.ч Ацетонанила Н		Опытные резины содержащие 2,0 мас.ч ПАС								
	Содержание серы, мас.ч.										
	1,7	1,4	1,4	1,4	1,7	1,7	1,7	2,0	2,0	2,0	
	Содержание САЦ, мас.ч.										
	1,2	0,9	1,2	1,5	0,9	1,2	1,5	0,9	1,2	1,5	
Вулканизационные характеристики по данным реометрии при 153°C											
Время до начала вулканизации, мин	4,12	4,05	4,18	4,36	4,11	4,11	4,16	3,48	3,57	3,59	
Время достижения оптимума вулканизации, мин	7,28	7,28	7,35	7,53	7,54	7,31	7,45	7,29	7,20	7,15	
Минимальный крутящий момент, (M _{min}), дН·м	0,54	0,59	0,64	0,50	0,68	0,64	0,69	0,65	0,71	0,68	
Максимальный крутящий момент, (M _{max}), дН·м	6,47	6,57	7,16	7,43	7,00	7,61	8,09	7,98	7,95	8,76	
Степень сшивания (? M), дН·м	5,93	5,98	6,52	6,93	6,32	6,97	7,40	7,33	7,24	8,08	
Физико-механические показатели											
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	0,94	0,63	1,27	1,32	1,25	1,68	1,83	1,84	1,99	2,30	
Условная прочность при растяжении, МПа	20,7	24,5	25,7	25,7	24,7	25,3	23,8	24,0	26,0	24,5	
Относительное удлинение, %	660	710	670	640	700	650	620	670	630	600	
Концентрация поперечных связей, Nc 10 ⁻¹⁹ , моль/см ³	6,01	5,48	6,02	6,50 ¹⁹	6,33	6,85	7,48	6,50	7,26	7,26	

ции уравнения регрессии имеют вид:

– для максимального крутящего момента

$$R=7,676+0,455x_1+0,588x_2-0,049x_1^2-0,039x_2^2-0,02x_1x_2; \quad (2)$$

– для степени сшивания

$$R=6,974+0,463x_1+0,535x_2-0,011x_1^2+0,014x_2^2-0,05x_1x_2; \quad (3)$$

– для условного напряжения при удлинении 300%

$$R=1,698+0,288x_1+0,485x_2-0,142x_1^2-0,052x_2^2-0,058x_1x_2; \quad (4)$$

– для концентрации поперечных связей

$$R=7,106+0,488x_1+0,503x_2-0,221x_1^2-0,486x_2^2-0,065x_1x_2. \quad (5)$$

Установлено, что отклонения расчетных значений, от найденных экспериментально не превышают 5% (табл. 4), что указывает на адекватность предложенных уравнений.

Методика поиска оптимального соотношения оптимизации, заключающаяся в нахождении координат точек отклика, позволила произвести графическое представление расчетных данных. Это дало возможность охарактеризовать поведение резиновых смесей и их вулканизатов в изучаемой области концентраций параметров оптимизации.

На рис. 1 приведены зависимости максимального крутящего момента (а), плотности сшивания (б), условного напряжения при заданном удлинении (в), концентрации поперечных связей (г) от соотношения сера/ускоритель вулканизации – сульфенамид Ц для резиновых смесей на основе НК, которые имеют в своем составе ПАС.

Из рис. 1 видно, что величина значений вышеперечисленных свойств при увеличении концентрации сульфенамида Ц и фиксированных концентрациях серы стремится к росту. Эта закономерность сохраняется и в случае увеличения содержания серы при фиксированной концентрации сульфенамида Ц. Полученные зависимости указывают на то, что при фиксированном значении одного из параметров, рост концентрации другого приводит к увеличению значений показателя, характеризующего поведение резиновой смеси или вулканизата.

Учитывая, что в качестве объекта сравнения выбрана резина с ацетонамилом Н, то выбор оптимального соотношения сера/ускоритель проводился с учетом необходимости получения резин, имеющих с ней одинаковые характерис-

Таблица 4

Значения показателей для резин на основе НК с ПАС

№ смеси	Максимальный крутящий момент		
	Расчетные значения	Экспериментальные значения	Отклонение, %
2	6,53	6,57	-0,68
3	7,05	7,16	-1,55
4	7,48	7,43	0,61
5	7,17	7	2,46
6	7,68	7,61	0,87
7	8,08	8,09	-0,10
8	7,74	7,98	-2,99
9	8,23	7,95	3,46
10	8,61	8,76	-1,70
Степень сшивания			
2	5,93	5,98	-0,85
3	6,45	6,53	-1,18
4	6,96	6,93	0,36
5	6,50	6,32	2,85
6	6,97	6,97	0,06
7	7,43	7,4	0,35
8	7,10	7,33	-3,15
9	7,52	7,24	3,91
10	7,93	8,08	-1,92
Условное напряжение при удлинении 300%			
2	0,67	0,63	6,83
3	1,16	1,27	-8,58
4	1,37	1,32	3,41
5	1,27	1,25	1,44
6	1,70	1,68	1,07
7	1,84	1,83	0,77
8	1,76	1,84	-4,40
9	2,13	1,99	7,09
10	2,22	2,3	-3,52
Концентрация поперечных связей			
2	5,34	5,48	-2,50
3	6,12	6,02	1,61
4	6,45	6,5	-0,78
5	6,40	6,33	1,06
6	7,11	6,86	3,59
7	7,37	7,48	-1,43
8	6,48	6,5	-0,32
9	7,12	7,26	-1,89
10	7,33	7,26	0,90

тики. Так, для резиновой смеси и вулканизатов, содержащих ацетонамил Н при концентрациях серы и сульфенамида Ц соответственно 1,7 и 1,2 мас.ч. величина максимального крутящего момента составляет 6,5 дН·м, плотность сшивки – 5,9 дН·м, условное напряжение при удлинении 300% – 0,94 МПа, а концентрация поперечных связей – $6,01 \cdot 10^{-19}$. А в случае применения ПАС данный уровень свойств достигается при содержании серы не более 1,52 мас.ч. и сульфенамида Ц не более 1,02 мас.ч.

Представленные данные показывают, что независимо от метода оценки степени поперечного сшивания в вулканизатах (максимальный

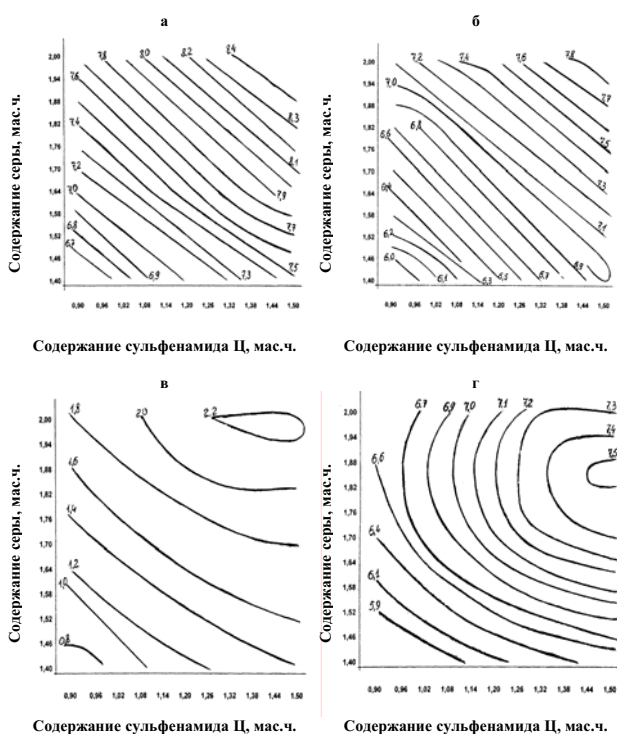


Рис. 1. Зависимость максимального крутящего момента (а), степени сшивания (б), условного напряжения при удлинении 300% (в) и концентрации поперечных связей (г) от содержания серы и сульфенамида Ц в резинах на основе НК, содержащих 2,0 мас.ч. ПАС

крутящий момент, концентрация поперечных связей, условное напряжение при 300% удлинении) оптимальное содержание серы в резиновых смесях с ПАС должно составлять 1,4–1,5 мас.ч., а оптимальное содержание сульфенамида Ц – 0,9–1,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Из табл. 5 и рис. 2 видно, что опытный стабилизатор ПАС при указанном соотношении сера/ускоритель не влияет на вулканизационные характеристики резиновых смесей на осно-

ве натурального каучука и обеспечивает модуль, относительное удлинение, прочность, твердость, эластичность, находящиеся на уровне резин с ацетонанилом Н.

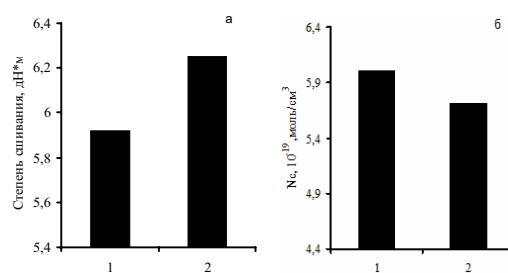


Рис. 2. Степень сшивания (а) и концентрация поперечных связей (N_c) (б) ненаполненных резин на основе НК, содержащих ацетонанил Н (1) и ПАС (2): 1 – содержание серы 1,7 мас.ч. и сульфенамида Ц 1,2 мас.ч.; 2 – содержание серы 1,4 мас.ч. и сульфенамида Ц 1,0 мас.ч.

Таким образом, исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что ацетонанил Н может быть заменен аминоксодержащим стабилизатором ПАС и для достижения одинакового с контрольной резиной степени поперечного сшивания в резинах на основе натурального каучука необходимо уменьшать концентрацию серы с 1,7 мас.ч. до 1,4–1,5 мас.ч, а концентрацию сульфенамида Ц – с 1,2 мас.ч до 0,9–1,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каучук и резина. Наука и технология* / Ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича. – М.: Изд-во: Интеллект, 2011. – 768 с.
2. *Фойгт И.* Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла: Пер. с нем. / Ред. Б.М. Ко-

Таблица 5

Характеристики модельных резина основе НК с ПАС и ацетонанилом Н

Показатели	Резина с 2,0 мас.ч. ацетонанила Н	Резина с 2,0 мас.ч. ПАС
	Содержание мас. ч.: сера техническая	1,7
сульфенамид Ц	1,2	1,0
Вулканизационные характеристики по данным реометрии при 153 ⁰ С		
Время до начала вулканизации, мин	4,12	4,12
Время достижения оптимума вулканизации, мин	7,28	7,31
Минимальный крутящий момент, дН·м	0,54	0,61
Максимальный крутящий момент, дН·м	6,47	6,86
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	1,65	1,72
Физико-механические показатели		
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	0,94	0,95
Условная прочность при растяжении, МПа	20,7	20,6
Относительное удлинение, %	660	680
Твердость. усл. ед.	51	49
Эластичность, %	50	54

варской. – М.: Химия, 1972. – 544 с.

3. *Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н.* Технология эластомерных материалов. – М.: НППА «Истек», 2009. – 504 с.

4. *Большой справочник резинщика. Ч.1* Каучуки и ингредиенты / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.

5. *Никитин Ю.Н., Гаева Р.Л.* Полимерные противостарители для каучуков и резин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. – 67 с.

6. *Опыт* разработки и использования композиционных ингредиентов для резин / А.И. Аспасюхин, М.Н. Терещук, А.С. Игнатенко, А.К. Леванюк // *Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия: Тез. докл. 9-й Укр. с междунар. участием научно-техн. конф. резинщиков* – Днепропетровск, 2012. – С.108.

7. *Влияние* минерального носителя на эффективность олигомерных полигуанидинов как стабилизаторов шинных резин / Игнатенко А.С., Кутянина В.С., Терещук М.Н., Леванюк А.К., Соловьев А.В. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2008. – № 4. – С.73-78.

8. *Догадкин Б.А., Тарасова З.Н.* Вулканизационные

структуры и их влияние на термическую устойчивость и утомление резины // *Коллоидный журн.* – 1953 – Т.15. – № 5. – С.347-352.

9. *Подколотина М.М., Петрова С.Б., Федорова Т.В.* Особенности изменения структуры вулканизационных сеток в процессах теплового старения и утомления резин // *Каучук и резина.* – 1978. – № 2. – С.16-18.

10. *Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А.* Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981. – 376 с.

11. *Кузьминский А.С., Есина Т.И., Болдосский Е.А.* О распаде серных связей в вулканизатах в присутствии аминов // *Каучук и резина,* 1969. – № 7. – С.49-50

12. *Красовский В.Н., Воскресенский А.М., Харчевников В.М.* Примеры и задачи по технологии переработки эластомеров. – Л.: Химия, 1984. – 240 с.

13. *Реологические* и вулканизационные свойства эластомерных композиций / Новаков И.А., Вольфсон С.И., Новопольцева О.М. и др. / Под ред. И.А. Новакова. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 332 с

14. *Агаянц И.М., Орлов А.Л.* Планирование эксперимента и анализ данных. – М.: ИПЦ МИТХТ, 1998. – 144 с.

15. *Монтгомери Д.К.* Планирование эксперимента и анализ данных: Пер. с англ. – Л.: Судостроение, 1980. – 384 с.

Поступила в редакцию 23.07.2013