

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи  
УДК 678.063.541.64.

**МАКСУДОВА АЗИЗА ИКРАМДЖАНОВНА**

**РАЗРАБОТКА ИНГРЕДИЕНТОВ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ КАУЧУКОВ**

**ДИССЕРТАЦИОННАЯ**

работа на соискание ученой степени магистра по специальности  
5А522416 – Химическая технология каучука и резин

Научный руководитель,  
к.х.н., доцент

Тешабаева Э.У.

Представлено к защите на основании  
решением заседания кафедры  
«Технология высокомолекулярных соединений  
и пластмасс» № \_\_\_\_ от “\_\_” \_\_\_\_\_ 2012 года

Заведующий кафедры, к.т.н., доцент

Адилов Р.И

Начальник отдела  
«Магистратура», к.т.н., доцент

Мухамедов К.Г

ТАШКЕНТ - 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
<b>ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ АГЕНТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ РЕЗИН</b>	
1.1 Влияния стабилизирующих агентов на структуру и свойства эластомерных композиций .....	11
<b>ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	
2.1 Определение жесткости и эластического восстановления по Дефо.....	31
2.2 Определение пласто-эластических свойств резиновых смесей.....	31
2.. Определение структурных параметров сетки вулканизатов.....	32
<b>ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
3.1 Влияние стабилизатора на стабильность и усталостные свойства резин.....	34
3.2 Изучение влияния стабилизатора на кинетику и механизм вулканизации эластомеров различной природы.....	43
3.3 Изучение влияния стабилизирующих ингредиентов (смеси оксидов металлов) на структуру вулканизационной сетки и свойства вулканизатов на основе различных типов каучуков.....	46
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>50</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>51</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>54</b>

## **УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, СИМВОЛЫ, ЕДИНИЦ И ТЕРМИНЫ**

СКИ-3 – синтетический изопреновый каучук.

СКН-18 – синтетический бутадиен-нитрильный каучук.

СКМС-30РП – бутадиен-стирольный каучук.

Наирит КР-50 – хлоропреновый каучук.

### ***НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ***

ГОСТ 25699.1-2003 – метод отбора проб;

ГОСТ 25699.8-2003 – определения зольности;

ГОСТ 25699.9-2003 – определения массовую долю общей серы;

ГОСТ 25699.10-2003 – определения массовой доли остатка после просева через сито с сеткой 05К;

ГОСТ 10201-2005 – определения жесткости и эластическое восстановление по Дефо;

ГОСТ 415-2005 – определения пластичности;

ГОСТ 10722-2006 – определения вязкости по Муни;

ГОСТ 262-2003 – определения твердости по Шору;

ГОСТ 270-2005 – определения упруго-прочностные свойства при растяжении;

ГОСТ 261-2004 – определения при постоянной деформации;

ГОСТ 2048-2005 – определения теплообразование, остаточную деформацию и усталостную выносливость при многократном сжатии;

ГОСТ 6950-2003 – определения эластичности по отскоку;

ГОСТ 412-2006 – определения кольцевого модуля;

ГОСТ 19607-2004 – каолин обогащенный для химической промышленности;

ГОСТ 19608-2004 – каолин обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей;

ГОСТ 7885-77 – углерод технический для производства резины.

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на принимаемый в рамках «восьмерки» и «двадцатки» решения, все еще не удастся выработать устраивающую все стороны единую экономическую модель разрешения кризисных проблем управления и контроля, прежде всего, в мировой финансово-валютной системе, что вынуждает ключевые экономические державы действовать по собственному усмотрению и в собственных интересах.

Начала успешно функционировать свободная индустриально-экономическая зона в городе Навои, на территории которой вновь созданными предприятиями налажен выпуск автомобильных проводов, компрессоров осветительных приборов полиэтиленовых и полипропиленовых труб.

«При реализации принятой Антикризисной программы важное значение имеет поиск дополнительных стимулов для обеспечения максимальной заинтересованности каждого субъекта нашей экономики с тем, чтобы выполнение Программы стало его важнейшим делом». Программы целевых проектов по модернизации и техническому обновлению базовых отраслей нашей экономики, внедрения современных инновационных технологий, призванных дать мощный толчок по выходу Узбекистана на новых рубеже, обеспечивающие конкурентоспособность нашей страны на мировом рынке.

Реализация принятой в нашей стране Антикризисной программы мер по предотвращению и нейтрализации последствий мирового экономического кризиса на 2009-2012 годы, обеспечения на этой основе долгосрочных стабильных темпов и равномерности роста экономики.

Продолжения структурных преобразований и диверсификации экономики, проведения этих процессов путем модернизации, технического и технологического перевооружения, в первую очередь, важнейших отраслей экономики, направленных на производства конкурентоспособной продукции, соответствующих международным стандартам качества и пользующихся

спросом на внутреннем и внешнем рынках.

Реализация широкого комплекса долгосрочных, тесно взаимосвязанных мероприятий, направленных на коренное преобразование качества и условия сельской жизни, ускоренное развитие социальной и производственной инфраструктуры сельской местности, полный пересмотр статуса, роли и значения форм собственности, предпринимательства и малого бизнеса, всестороннюю поддержку развития фермерских хозяйств.

Обеспечения занятости населения, активной развитие сферы услуг и малого бизнеса как важнейшего фактора повышения уровня жизни людей. [1-2]

Президент Узбекистана Ислам Каримов выступил с инициативой объявить наступающий 2010 год в Узбекистане Годом гармонично развитого поколения. Об этом он заявил в ходе выступления состоявшегося сегодня, 5 декабря во Дворце международных форумов "Узбекистан" торжественном собрании, посвященной 17-летию Конституции Республики Узбекистан.

По его словам, в разработке Государственной программы "Год гармонично развитого поколения", будет уделено внимание на усовершенствование существующей нормативно-правовой базы, внесение соответствующих требованиям времени изменений и дополнений. "В центре внимания будут находиться вопросы широкого внедрения в образовательный процесс новых информационных и педагогических технологий, поощрения нелегкого труда учителей и наставников, последовательного усиления начатой работы в сфере физического воспитания и спорта. В разрабатываемой программе особое место займет решение существующих проблем развития малого бизнеса и предпринимательства, создания необходимых условий для широкого привлечения в эту сферу молодежи, выпускников профессиональных колледжей и вузов".

Он подчеркнул, что приоритетным направлением программы станут также вопросы заботы о молодых семьях, защиты здоровой и прочной семьи, являющейся важным, решающим звеном общества, где наши дети воспитываются достойными представителями своего народа.

"Другим важнейшим аспектом программы должен стать вопрос развития науки. Для совершенствования передовых, перспективных научных исследований и изыскательских работ глава государства предложил создать в системе Академии наук и высших учебных заведениях новые лаборатории, наладить их эффективное сотрудничество с ведущими зарубежными научными центрами, а также организовать работу специального фонда при Комитете по координации развития науки и технологий при Кабинете Министров Республики Узбекистан с целью реализации потенциала и способностей одаренной и талантливой молодежи".

Президент Узбекистана особо подчеркнул, что для осуществления намеченных на 2010 год планов есть все условия и основания, и выразил уверенность, что программа «Год гармонично развитого поколения» будет способствовать формированию юношей и девушек страны всесторонне развитыми личностями, которым предстоит жить и работать во имя благополучного будущего своего народа в новое время, характеризующееся прежде всего интеллектуальными ценностями.

В стране в целях защиты прав молодежи во всех сферах полностью сформированы соответствующие организационно-правовые основы, которые постоянно совершенствуются. Во всех принимаемых законах, нормативно-правовых документах отражена одна идея, которая, говоря словами Президента страны, состоит в создании системы, необходимой для формирования здорового поколения, то есть физически здорового и духовно зрелого, и проявления им своих возможностей и потенциала, обеспечения защиты прав и интересов молодежи, получения ею современных знаний и профессии, обретения достойного места в жизни общества.

Реформы в деле воспитания физически здоровой и духовно зрелой молодежи осуществляются на системной, поэтапной основе в неразрывной связи с другими сферами нашей жизни. В Год развития и благоустройства села работа в этом направлении была поднята на новый, более высокий уровень.

Новые учебные заведения оснащены современной мебелью, учебно-лабораторным оборудованием, в них открыты компьютерные и лингафонные кабинеты. Наряду с обеспечением получения учащимися и студентами современных знаний широко решаются конкретные задачи по дальнейшему улучшению их бытовых условий, постоянному занятию спортом.

Широкая реализация Закона «Об образовании», Национальной программы по подготовке кадров, Государственной общенациональной Программы развития школьного образования служит важным фактором образования и воспитания нашей молодежи, обучения ее профессии, обеспечения работой, охраны здоровья, повышения духовного уровня, развития способностей и таланта.

Организация на высоком уровне таких республиканских конкурсов, как «Келажак овози», «Янги авлод», «Лучший учитель года», служит важным фактором усиления стремления молодежи к получению глубоких знаний, стимулирования труда лучших педагогов, внедрения инновационных технологий.

Однако тот факт, что наши дети шагают в ногу со временем и техническим прогрессом, что вселяет в наши сердца чувство гордости, призывает нас к еще большей бдительности и ответственности за ограждение их сознания от усиливающихся в мире различных информационных атак, защиту их от вредного влияния «массовой культуры».

На уровень государственной политики подняты в нашей республике вопросы формирования здоровой семьи, необходимых условий для утверждения в семье высокой духовно-нравственной атмосферы, подготовки молодежи к созданию семьи, обеспечения прочности и защиты интересов

семьи, рождения и воспитания здорового ребенка. При этом особое внимание уделяется прежде всего изменению отношения юношей и девушек – будущих супругов и родителей – к семейной жизни, осознанию ими святости семейных уз и ответственности за их прочность. Расширяются масштабы мер, направленных на осознание девушками ответственности за материнство, а юношами – отцовства, подготовку их к этому, коренное улучшение правовой культуры молодых семей, защиту прав и законных интересов ребенка в семье. Ведь семейное благополучие – это залог национального благополучия. Жизнь не стоит на месте, человек всегда стремится к новым рубежам. Молодые специалисты, способные взять на себя ответственность за завтрашний день нашей страны, его развитие, – это мощная сила, олицетворяющая добрые помыслы и устремления ради процветания Родины. Как отметил глава нашего государства, только всесторонне развитое поколение сегодня является главным условием преодоления сложных жизненных испытаний и трудностей, достижения намеченных нами высоких целей. Наш народ ни в чем никому не уступал, ни уступит и в деле воспитания никогда ни в чем никому не уступающего молодого поколения, достижения нашей благородной цели – построения свободной и благополучной жизни. Этот вопрос всегда будет основной задачей нашего государства, нашего общества. Ярким тому подтверждением является объявление Президентом страны нового, 2010 года – Годом гармонично развитого поколения. [3-5]

**Актуальность темы.** Благодаря специфики электронного строения и свойствам стабилизирующих ингредиентов становится возможным регулирование физико-механических показателей эластомерных материалов

С другой стороны, изучение вулканизационных процессов, протекающих с учетом ингредиентов для стабилизации каучуков может дать ценную информацию о механизме этих процессов и перейти от эмпирического к научно-обоснованному подбору стабилизаторов.

**Степень изученности проблемы.** Рациональное и эффективное использование стабилизирующих ингредиентов для вышеуказанных целей позволит обеспечить растущую потребность резиновых производств и создать резино-технические изделия с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

**Связь магистерской диссертационной работы с тематическими планами НИР.** Магистерская диссертационная работа проводилась в рамках исследований, которая входила в тематику кафедры «Разработка ингредиентов на основе местных и вторичных сырьевых ресурсов для композиционных эластомерных материалов».

**Цель и задачи исследования.** Основной целью настоящей исследований явилось разработка стабилизирующих ингредиентов и создание композиционных эластомерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на его основе.

В соответствии с такой постановкой задачи исследования проводились в следующих направлениях:

- определение оптимального содержания стабилизирующих ингредиентов в составе резиновых смесей;
- изучение влияния содержания стабилизирующих ингредиентов на кинетику процесса вулканизации резиновых смесей;
- исследование влияния содержания смеси оксидов металлов на технологические свойства резиновых смесей;
- исследование влияния содержания стабилизирующих ингредиентов на физико-механические свойства вулканизатов;

#### **Научная новизна.**

Исследованы разработанных стабилизирующих ингредиентов и их роль в процессе вулканизации. Выяснено, их влияние на микрогетерогенный характер процесса формирования вулканизационной структур, особенно, в части распределения активных цепей по размерам и улучшения физико-механических свойств вулканизатов.

***Практическая ценность и эффективность работы.*** На основе полученных данных разработаны рецептуры резиновых смесей для получения высокоэффективных резино-технических изделий различного назначения.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-технической конференции ТХТИ.-Труды XXI-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2012», Ташкент-1 том, 284-285 ст.

**Объем и структура работы.** Магистерская диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, выводов, списка цитируемой литературы, списка опубликованных работ и занимает \_\_\_\_ страниц машинописного текста, включая \_\_\_\_ рисунков и \_\_\_\_ таблиц.

# ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ АГЕНТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ РЕЗИН

## 1.1. Влияния стабилизирующих агентов на структуру и свойства эластомерных композиций

Совокупность изменений в полимерных материалах, приводящих к ухудшению качества и сокращающих срок службы изделий, называют старением полимеров. Среди химических процессов, протекающих в полимерах при его старении, наибольшую роль играет термоокислительная деструкция — превращения полимера под влиянием теплоты и кислорода. Эти процессы можно затормозить введением в полимер необходимого количества специальных химических веществ-стабилизаторов. Введение этих добавок заметно повышает стабильность полимеров, стойкость его к внешним воздействиям, расширяет области применения изделий из полимеров и удлиняет сроки их эксплуатации. Без применения стабилизаторов нельзя перерабатывать в изделия такие полимеры, как полипропилен, полиформальдегид, многие синтетические каучуки. Количество стабилизаторов зависит от их эффективности и от некоторых побочных воздействий, которые они могут оказывать на свойства полимеров. Основные стабилизаторы вводят в количестве до 5%. Для придания полимеру определённого комплекса свойств используют смеси стабилизаторов. По защитному действию стабилизаторы можно разделить на следующие основные классы: антиоксиданты, антиозанаты, светостабилизаторы. Антиоксиданты защищают полимер от разрушения под действием теплоты и кислорода. Это наиболее важная группа стабилизаторов, применяющихся для защиты почти всех полимерных материалов. Пластмассы значительно различаются по своей внутренней устойчивости к окислению. Например, ПММА или полистирол очень устойчивы при обычной температуре обработки. Ненасыщенные полимеры более чувствительны к окислению. Кроме того, устойчивость к окислению

зависит от технологии производства и конечной структуры пластмассовых изделий. Антиоксиданты предотвращают или замедляют те окислительные процессы, которые приводят к старению полимеров и эластомеров. Синтетические каучуки, как и большинство полимеров, под влиянием различных факторов претерпевают необратимые изменения, сопровождающиеся полной или частичной потерей ими основных свойств. Подобные необратимые процессы принято называть старением полимеров. Старение полимеров может быть вызвано различными причинами (действием кислорода, тепла, озона, света, радиации, агрессивных сред, механическими воздействиями) и сопровождается изменением как микро-, так и макроструктуры полимера. Способность полимера сохранять свои свойства принято называть его стабильностью, а совокупность мероприятий, предотвращающих частично или полностью процессы старения, носит название стабилизации полимеров [ 4-6 ].

Пути стабилизации полимеров весьма разнообразны. Повышения стабильности полимеров можно достичь, например, за счет удаления из них (или исключения попадания в полимеры) примесей, ускоряющих процессы старения, путем модификации полимерной цепи или изменением ее структуры. Однако наиболее распространенным методом стабилизации полимеров является введение в них специальных добавок, получивших название стабилизаторов. Принято классифицировать стабилизаторы в зависимости от характера агентов, вызывающих старение полимеров (антиоксиданты, термостабилизаторы, светостабилизаторы, антиозонаты, антирады, противоутомители и пр.).

Синтетические каучуки очень редко применяются для изготовления изделий без дополнительной переработки и проведения специфических химических превращений в первую очередь вулканизации под влиянием различных агентов. При их стабилизации необходимо решать более узкие задачи, чем при стабилизации таких полимерных материалов, как резины, пластмассы и синтетические волокна. Стабилизация каучуков должна

обеспечивать сохранение их свойств на стадии получения и первичной переработки и при длительном складском хранении. В связи с этим для синтетических каучуков нет необходимости применять светостабилизаторы, антиозонанты, антирады, противоутомители. Эти стабилизаторы обычно вводят в каучук на заводах, перерабатывающих его в изделия, и необходимость их применения обусловлены спецификой эксплуатации этих изделий. Это обстоятельство, на первый взгляд, позволяет сделать вывод о меньшей сложности проблемы стабилизации каучуков по сравнению со стабилизацией резин, пластмасс и волокон. В действительности же эта проблема является иногда более сложной. Это объясняется следующими причинами:

1) синтетические каучуки имеют значительно более низкую температуру стеклования, чем полимеры, идущие на изготовление пластических масс и волокон. Это обуславливает более высокую скорость процессов диффузии кислорода и старения (например, окисления) в условиях первичной переработки и хранения каучуков по сравнению с другими полимерами;

2) большинство синтетических каучуков (особенно каучуков общего назначения) обладает значительно большей неопределенностью;

3) синтетические каучуки в процессе их производства, как правило, не содержат добавок, которые не окисляются или окисляются со значительно меньшей скоростью, чем каучуки. В изделиях из полимеров (особенно в резинах) такие добавки применяются в значительных количествах, что замедляет процессы окисления материала и обеспечивает его более высокую термоокислительную стабильность.

Старение каучуков, как правило, сопровождается изменением их молекулярной массы, что и обуславливает в основном потерю ими тех или иных свойств. При этом могут протекать два основных типа процессов, приводящих к изменению свойств каучука: а) сопровождающиеся уменьшением молекулярной массы полимера (процессы деструкции), и б) сопровождающиеся увеличением молекулярной массы полимера, которые

часто приводят к образованию пространственных структур (процессы структурирования).

На практике эти процессы идут последовательно, но часто и параллельно и потому их трудно разграничить. Однако преимущественное протекание того или иного процесса в значительной степени зависит от структуры каучука. Так, хорошо известно, что ответственными за процессы деструкции являются внутренние двойные связи, а за процессы структурирования - внешние двойные связи. В связи с этим для стереорегулярных полимеров диенов, построенных по типу 1,4-присоединения, характерны процессы деструкции, и для полидиенов, содержащих в полимерной цепи значительное количество 1,2- или 3,4-звеньев-процессы структурирования. На соотношение процессов деструкции и структурирования влияют также плотность упаковки полимера, наличие и характер групп, обрамляющих полимерную цепь, и другие факторы. Этим следует объяснить, что 1,4-полибутадиен более склонен к структурированию, чем 1,4-полиизопрен, а также большую склонность к структурированию бутадиен-нитрильных каучуков по сравнению с бутадиен-стирольными. Вопросы, связанные со стабилизацией резин и ряда других полимерных материалов, подробно рассмотрены в ряде монографий и справочников [ 7-9 ].

Первые систематические исследования в области окисления, старения и стабилизации синтетических каучуков были проведены С. В. Лебедевым и его сотрудниками в период организации производства натрий-бутадиенового каучука [ 10 ]. На основе полученных экспериментальных данных были выданы практические рекомендации по стабилизации натрийбутадиенового каучука и предложены эффективные антиоксиданты; некоторые из них не потеряли практического значения до настоящего времени. Процессы окисления натурального каучука достаточно подробно рассмотрены во многих работах, которые обобщены в ряде монографий [ 11 ].

Наибольшее значение для выяснения механизма окисления натурального каучука и каучукоподобных полимеров имели работы Боланда,

Хьюджеса, Бевиликуа, Майо и других исследователей. Этими исследованиями однозначно показано, что процесс окисления эластомеров является цепным, инициированным кислородом и перекисными радикалами. В результате этого процесса наблюдается не только присоединение к молекуле полимера кислорода, приводящее к появлению в полимерной цепи кислород содержащих заместителей, но и разрыв полимерной цепи, обуславливающим уменьшение молекулярной массы исходного полимера. Последнее обстоятельство является основным фактором, вызывающим изменение свойств полимера при старении.

Если бы ингибитор мог взаимодействовать с радикалом со скоростью, превышающей скорость взаимодействия этого радикала с кислородом, то цепной процесс окисления был бы полностью исключен. Для оценки эффективности ингибиторов цепного радикального процесса окисления предложен ряд кинетических критериев [ 12-15 ]. Высокая эффективность ингибиторов прежде всего зависит от величины константы и соотношения констант.

Применяют два типа ингибиторов цепных радикальных процессов окисления, осуществляющих свои функции по двум различным механизмам:

а) подавляющие окисление (или тормозящие его) за счет взаимодействия со свободными радикалами ответственными за развитие кинетической цепи процесса;

б) реагирующие с гидроперекисями без образования свободных радикалов, ответственных за развитие цепного разветвленного процесса.

Первый тип ингибиторов осуществляет частичное или полное торможение цепного процесса окисления за счет взаимодействия с радикалами. В литературных источниках при рассмотрении механизма действия ингибиторов обычно рассматривается случай, когда ингибитор взаимодействует с радикалами. Видимо, эффективный ингибитор должен обладать способностью реагировать со всеми тремя типами свободных радикалов и, в частности, с радикалами, которые, как было указано выше,

являются ответственными за процесс деструкции полимерной цепи. Скорость обрыва цепи при применении подобных ингибиторов пропорциональна концентрации активных свободных радикалов в первой степени. Поэтому они часто называются ингибиторами, действующими по механизму линейного обрыва цепи. Для оценки эффективности этих ингибиторов определяющее значение имеет соотношение констант скоростей элементарных реакций. Второй тип ингибиторов осуществляет торможение цепного разветвленного процесса окисления за счет реакции в результате которой гидроперекись разрушается с образованием не активных продуктов. Такой тип ингибиторов в литературе принято называть разрушителями гидроперекисей. Защищают полимер от разрушения под действием теплоты и кислорода. Это наиболее важная группа стабилизаторов, применяющихся для защиты почти всех полимерных материалов. Пластмассы значительно различаются по своей внутренней устойчивости к окислению. Например, ПММА или полистирол очень устойчивы при обычной температуре обработки. Ненасыщенные полимеры более чувствительны к окислению. Кроме того, устойчивость к окислению зависит от технологии производства и конечной структуры пластмассовых изделий. Антиоксиданты предотвращают или замедляют те окислительные процессы, которые приводят к старению полимеров, осмолению топлив. По механизму действия эти ингибиторы можно разделить на три класса:

1. Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с пероксидными радикалами. К ним относятся фенолы, ароматические амины, аминифенолы, гидроксиламины, ароматические многоядерные углеводороды. Эффективность торможения этих ингибиторов в значительной степени зависит от константы скорости реакции ( $k_7$ ) с пероксидными радикалами. Итак, реакции с константами скоростей  $k_7$  и  $k_8$  очень хорошие. Остальные очень плохие и понижают эффективность действия стабилизатора. Для хороших ингибиторов величина  $k_7$  лежит в области 106-108 л/моль·с.

2. Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с алкильными (RJ)

радикалами. К таким ингибиторам относятся хиноны, нитроксильные (стабильные) радикалы, молекулы иода и др.

3. Ингибиторы, разрушающие гидропероксиды. В реакциях автоокисления главный инициатор – это гидропероксиды (ROOH). Поэтому автоокисление также тормозит вещества, разрушающие гидропероксиды без образования свободных радикалов: сульфиды, дисульфиды, эфиры фосфористой кислоты

Эффект тормозящего действия такого типа ингибиторов тем выше, чем больше константы скорости реакции  $k_m$ . Вот некоторые типичные вещества, используемые на практике, для разложения гидропероксидов:

- диметилдитиокарбомат цинка,
- дибутоксидитиофосфат цинка,
- 2-меркаптобензотиазол (КАПТАКС).

Наиболее распространенный антиоксидант – 2,6-дитрет-4-метилфенол (ионол). Эффективность фенола будет тем выше (при низких температурах), чем слабее связь O-H в фенольной группе (чем больше  $k_7$  и  $k_8$ ). На практике широко также применяется НЕОЗОН-Д - фенил-*b*-нафтиламин.

### **Синергизм действия бинарных смесей ингибиторов при окисление каучуков**

Для ингибирования цепных радикальных процессов в последнее время находят широкое применение бинарные смеси. Для таких смесей принципиально возможны три случая:

- 1) эффективность смеси подчиняется правилу аддитивности;
- 2) эффективность смеси выше суммы эффективностей ее компонентов (явление синергизма);
- 3) эффективность смеси ниже суммы эффективности ее компонентов (явление антагонизма).

При оценке эффективности ингибиторов по величине индукционного периода окисления полимера синергизм смесей ингибиторов будет проявляться при условии  $\tau_{см} > \tau_1 + \tau_2$

где  $\tau_{см}$  — индукционный период окисления полимера при применении смеси ингибиторов, а  $\tau_1$  и  $\tau_2$  индукционные периоды окисления полимера при применении каждого из ингибиторов при их заданном соотношении.

Это выражение будет иметь силу в том случае, если суммарная мольная концентрация ингибиторов остается постоянной. Долгое время общепризнанным являлось положение, согласно которому эффект синергизма может проявляться только в том случае, если применяется бинарная смесь ингибиторов, в которой каждый из компонентов осуществляет ингибирование по различному механизму: один за счет линейного обрыва (ингибирование неразветвленного цепного процесса), а другой за счет разрушения гидроперекисей на неактивные продукты [17-18]. Однако в дальнейшем было доказано, что эффективными синергическими смесями являются также бинарные системы, в которых оба компонента осуществляют ингибирование цепного процесса окисления за счет линейного обрыва [19].

Для качественной характеристики эффективности синергических смесей было предложено построение диаграмм «индукционный период окисления полимера — мольный состав смеси ингибиторов» [20].

Для количественной оценки эффекта синергизма смесей ингибиторов целесообразно применять два показателя [ 21 ]:

а) эффект синергизма  $S$ , рассчитанный по формуле

$$S = (\tau_{см} - (\tau_1 + \tau_2)) / (\tau_1 + \tau_2)$$

б) практический синергизм  $S_{пр}$ , рассчитанный по формуле

$$S_{пр} = \tau_{см} / \tau_i^0$$

где  $\tau_{см}$  — индукционный период окисления полимера при применении смеси ингибиторов (антиоксидантов),  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — то же для каждого компонента смеси, при концентрациях, соответствующих их мольной доле в смеси,  $\tau_i^0$  — то же для более эффективного компонента смеси при мольной концентрации, принятой для смеси ингибиторов.

При построении диаграмм эффект синергизма — мольный состав смеси

легко определить, при каком соотношении компонентов проявляется максимальный эффект синергизма. Зная значение максимального эффекта синергизма и соотношение, при котором он проявляется, в ряде случаев легко рассчитать величину индукционного периода окисления полимера для любого соотношения компонентов синергической смеси при постоянной мольной концентрации ингибиторов [ 22 ]. Величина практического синергизма показывает, можно ли при применении синергической смеси достичь эффекта, превышающего действие наиболее эффективного компонента.

Изучение явления синергизма при ингибированном окислении каучуков с применением метода построения диаграмм эффект синергизма— мольный состав смеси ингибиторов позволило установить ряд общих закономерностей.

Прежде всего было установлено, что существует два принципиально различных случая проявления бинарными смесями ингибиторов синергизма, что позволяет их разделить на два типа: синергические и семисинергические системы. Для обоих типов систем величина эффекта синергизма зависит от мольного соотношения компонентов смеси. Для синергических систем зависимость величины эффекта синергизма от мольного состава смеси ингибиторов описывается экстремальной кривой, причем максимум этой кривой соответствует стехиометрическому соотношению компонентов.

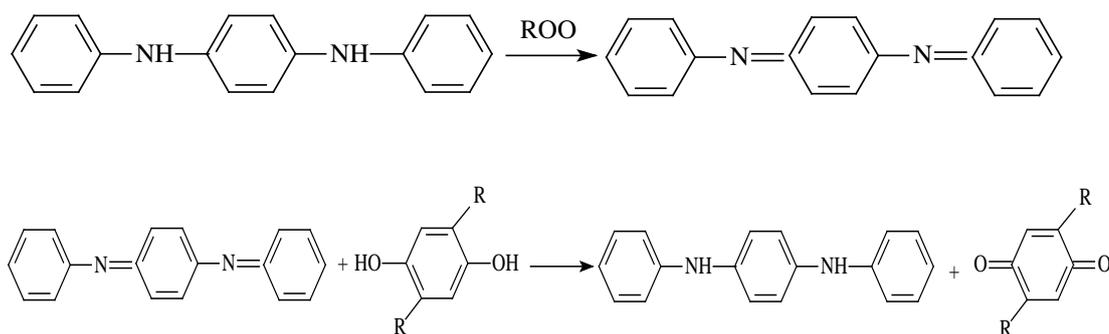
Для синтетических каучуков безусловный интерес представляют синергические системы ингибиторов на основе вторичных ароматических аминов и пространственно-затрудненных фенолов. Характер заместителя в положении 4 для производных 2,6-дитретбутилфенола не оказывает существенного влияния на величины максимального эффекта синергизма и практического синергизма.

Для практических целей стабилизации каучуков многие синергические системы на основе монофенолов и фенил-  $\beta$  -нафтил амина мало приемлемы из-за высокой летучести большинства монофенолов. В практическом

отношении наиболее интересны синергические системы на основе пространственно-затрудненных бисфенолов и неозона Д (например, на основе МБ-1 и ТБ-3).

Проявление эффекта синергизма смесями ингибиторов на основе неозона Д и эфиров фосфористой кислоты имеет место только в том случае, когда эфир в своем составе имеет фрагменты фенола, который способен проявлять эффект синергизма с амином. Этот факт и совокупность других наблюдений позволяют считать, что существенную роль при проявлении эффекта синергизма эфирами фосфористой кислоты играют реакции (гидролиза, переэтерификации, аминолита), приводящие к появлению в системе компонента, способного давать синергические системы со вторичными аминами или пространственно-затрудненными фенолами.

Интересным случаем проявления синергизма при стабилизации синтетических каучуков является система N,N' – дифенил пфенилендиамин диалкилпроизводное гидрохинона [ 23-24 ]. В этом случае эффект синергизма обусловлен реакцией менее эффективного ингибитора с продуктом превращения более эффективного ингибитора, что приводит к регенерации последнего.



Для оценки эффективности синергических смесей можно применять любой показатель, характеризующий окисление полимера или сохранение им основных свойств в процессе окисления, например, скорость изменения характеристической вязкости полимера в индукционном периоде окисления в

зависимости от мольного состава смеси ингибиторов [ 25 ] или число разрывов полимерной цепи в процессе окисления.

Синергические смеси ингибиторов еще не нашли широкого распространения для стабилизации синтетических каучуков. Однако уже сейчас можно определить основные дальнейшие пути их применения. Прежде всего синергические смеси целесообразно применять для сохранения свойств каучуков при воздействии высоких температур (водная дегазация, сушка каучука, высокотемпературная механическая обработка). В этом случае применение синергических смесей позволяет исключить проявление некоторыми ингибиторами функций инициатора процесса окисления. Применение синергических смесей является целесообразным и необходимым для предотвращения изменения окраски полимера в процессе переработки, хранения и эксплуатации изделий на его основе. В этом случае эффект, проявляемый синергической смесью ингибиторов, связан с восстановлением окрашенных продуктов превращения ингибитора. Применение синергических смесей позволяет в некоторых случаях значительно снизить дозировку ингибиторов. Это может дать значительный экономический эффект при применении дорогостоящих веществ.

### **Влияние примесей соединений металлов переменной валентности на стабильность синтетических каучуков**

Многие примеси, присутствие которых обусловлено специфическими особенностями получения синтетических каучуков, оказывают существенное влияние на их стабильность. К числу таких примесей в первую очередь следует отнести соединения металлов переменной валентности, наличие которых может быть обусловлено рядом причин: а) применением катализаторов на основе этих металлов; б) коррозией аппаратуры; в) недостаточной чистотой сырья, применяемого при получении и выделении каучуков.

Применение катализаторов на основе металлов переменной валентности

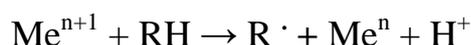
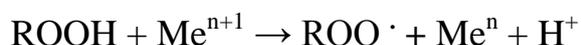
в некоторых случаях не позволяет полностью удалить из каучуков остатки катализатора, что может привести к значительному снижению стабильности каучука. С этой точки зрения синтез стереорегулярных каучуков с применением литийорганических соединений обеспечивает получение более стабильных полимеров, чем с применением катализаторов на основе кобальта, титана, ванадия.

Каталитическое влияние меди на окисление натурального каучука было установлено еще в прошлом веке. В дальнейшем вопросу каталитического влияния металлов переменной валентности на окисление и стабильность натурального каучука и вулканизатов на его основе было посвящено много исследований [ 26 ].

Несмотря на значительный прогресс в области повышения качества и стандартности натурального каучука и в настоящее время содержание металлов переменной валентности на окисление и стабильность натурального каучука и вулканизатов на его основе было посвящено много исследований [ 27 ]. Несмотря на значительный прогресс в области повышения качества и стандартности натурального каучука и в настоящее время содержание металлов переменной валентности в нем сравнительно высоко. В стандартном малазийском каучуке содержание меди, марганца и железа может соответственно достигать 0,0008, 0,002 и 0,01% (масс). Однако эти металлы связаны с определенными белковыми веществами в неактивную форму. Если же эти металлы присутствуют в активной форме, то они проявляют функции катализаторов окисления каучука и оказывают существенное влияние не только на его стабильность, но и на эксплуатационные показатели изделий на его основе. Синтетические каучуки не содержат в своем составе белковых веществ или других агентов, способных связывать примеси металлов переменной валентности в неактивную форму, а потому вопрос регламентирования содержания в них этих примесей приобретает более важное значение, чем для натурального каучука. Как правило, для синтетических каучуков предельно допустимые

нормы содержания примесей металлов переменной валентности более жесткие, чем для натурального каучука.

Определяющую роль в трактовке механизма окисления, катализируемого металлами переменной валентности, сыграли работы Габера и Вейса. Каталитическое окисление органических соединений в присутствии металлов переменной валентности включает элементарные стадии, характерные как для ионных, так и для радикальных реакций [ 26 ]. В результате реакции между ионом металла и реагентом происходит изменение валентности иона металла и образуется свободный радикал, обуславливающий возникновение и развитие цепного процесса окисления:



где Me — металл.

Влиянию примесей металлов переменной валентности на окисление и стабильность синтетических каучуков посвящено значительное количество исследований.

Каталитическая активность металлов переменной валентности и процессах окисления и старения синтетических каучуков зависит от следующих факторов: природы металла переменной валентности; валентного состояния металла; химической структуры каучука; содержания металла переменной валентности; природы антиоксиданта, применяемого для стабилизации каучука; наличия в каучуке веществ, способных связывать металлы переменной валентности в соединения, которые являются неактивными в процессах окисления или других превращениях каучуков [ 27 ].

Одним из путей подавления каталитической активности примесей металлов переменной валентности в процессах окисления является перевод их в неактивную форму за счет образования комплексов или хелатов. В качестве таких агентов могут применяться антиоксиданты, относящиеся к

производным п-фенилендиамина, которые пассивируют каталитическое действие меди, марганца и железа в процессе окисления каучуков. Аналогичный эффект наблюдался при введении в высоко масло наполненный бутадиен-стирольный каучук, содержащий повышенное количество меди и железа, таких антиоксидантов, как п-гидрокси-фенил-β-нафтиламин (параоксинеозон) или меркаптобензимидазол. Достаточно эффективными пассиваторами меди в процессе окислительной деструкции каучуков является щавелевая кислота, аминокислоты, продукт конденсации бензальдегида с гидразином [ 25-27 ].

В настоящее время совокупность экспериментальных данных по влиянию металлов переменной валентности на окислительную деструкцию и стабильность синтетических каучуков позволяет определить максимально допустимые количества металлов, которые позволяют обеспечить стабильность каучука без дополнительного введения агентов, пассивирующих эти примеси.

Для карбоцепных каучуков максимально допустимый предел содержания в них меди, марганца, кобальта составляет 0,00005—0,0001% (масс).

Проблема обеспечения стабильности каучуков в присутствии примесей железа является наиболее существенной и трудной. Хотя железо является менее эффективным катализатором окисления по сравнению с медью, кобальтом и марганцем, однако его попадание в каучук (за счет коррозии аппаратуры) наиболее вероятно. Одним из радикальных путей исключения попадания железа в каучук является применение для изготовления аппаратуры коррозионно-устойчивых сталей. Изменение содержания железа в бутадиеновом и бутадиен-стирольных каучуках в интервале концентраций от 0,001 до 0,005% (масс.) оказывает значительное отрицательное влияние на стабильность каучуков [ 25 ]. Это указывает на необходимость обеспечения наличия примесей железа в карбоцепных каучуках не выше 0,001% (масс).

Содержание в каучуках ванадия (например, в этиленпропиленовых

каучуках) не должно превышать 0,01% (масс.) [ 24 ], примерно такой же предел допустим для содержания в каучуках никеля, олова и свинца.

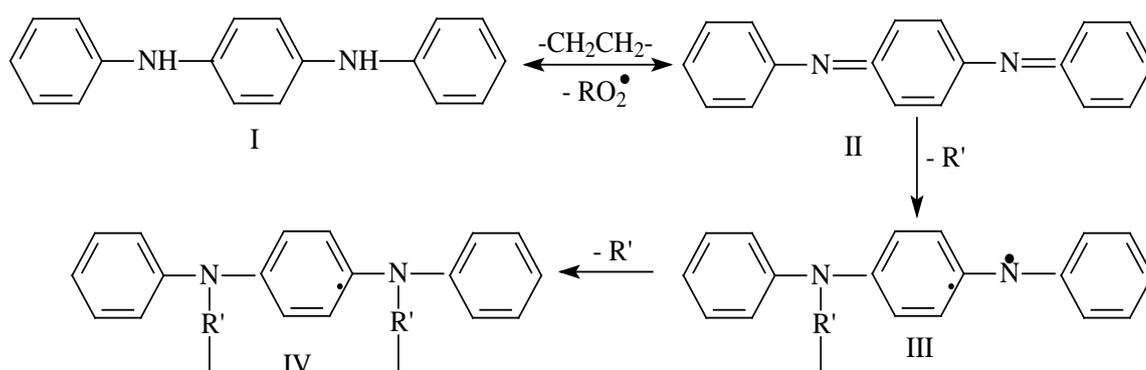
Особо следует остановиться на предельно допустимых концентрациях примесей титана в каучуках. Этот вопрос имеет большое практическое значение, так как большинство катализаторов стереоспецифической полимеризации содержат в своем составе трехвалентный титан. Известно, что окисление трехвалентного титана проходит через стадию образования свободных радикалов. При окислении трехвалентного титана кислородом наблюдается деструкция полибутадиена и полиизопрена [ 26 ]. В этой же работе было показано, что многие антиоксиданты, применяемые для стабилизации каучуков, не оказывают ингибирующего действия на процесс деструкции, вызываемый окислением трехвалентного титана кислородом. В этом случае ингибиторами являются такие соединения, как нитробензол, азобензол, бензохинон (которые, как известно, окисляют трехвалентный титан в четырехвалентный) или дифенилпикрилгидрозил, образующий с треххлористым титаном нерастворимый комплекс, выпадающий в осадок. Совокупность данных по влиянию титана на стабильность полибутадиена и полиизопрена позволяет считать, что предельно допустимая концентрация этого металла лежит близко к 0,01% (масс). Для каучуков, имеющих в основной цепи полярные заместители (например, для нитрильных каучуков) предельно допустимые концентрации примесей металлов переменной валентности могут быть несколько более высокими (это не относится к примеси железа).

В последнее время для стабилизации синтетических каучуков находят широкое применение антиоксиданты, относящиеся к производным дигидрохинолинов (типа ацетонанила). Они позволяют получать только темные марки каучуков, однако значительно меньше окрашивают полимер чем, например, неозон Д. Эти производные одновременно рекомендованы и в качестве химических антиозонантов и противоутомителей для резин.

Очень эффективными антиоксидантами для синтетических каучуков

являются производные *p*-фенилендиамина. Они способны ингибировать радикальные процессы, инициируемые не только ROO<sup>•</sup>но и R<sup>•</sup>и RO<sup>•</sup>(неозон Д не ингибирует процессы, инициируемые R<sup>•</sup>). Кроме того, при ингибировании цепных радикальных процессов они образуют хинониминные структуры, которые также являются ингибиторами этих процессов, хотя и менее эффективными чем исходный диамин.

В процессе ингибирования окисления полидиенов диафеном ФФ происходят следующие превращения [ 27 ]:



где  $\sim\text{R}'$  и  $\sim\text{R}$ — полимерные радикалы, образующиеся в результате деструкции исходного полимера.

За счет процессов III и IV полимерные радикалы, образовавшиеся в результате деструкции полидиена, вступая в реакцию с продуктами превращения производного *p*-фенилендиамина (хинондиамина) осуществляют специфическую «регенерацию» (восстановление) молекулярной массы деструктировавшегося полимера. Такое действие характерно для ряда полифункциональных антиоксидантов (диаминов, аминофенолов) и значительно менее вероятно для случая применения монофункциональных антиоксидантов (например, неозона Д).

Производные *p*-фенилендиамина или их смеси с другими антиоксидантами представляют наибольший интерес для стабилизации каучуков, которые легко деструктируются (например, *cis*-полиизопрена). Для этих целей представляют наибольший интерес диафен ФФ, диафен НН, диафен

ФДМБ, С-789. Диафен ФП, который находит широкое применение как антиозонант и противоутомитель для резин, не может быть рекомендован как антиоксидант для ряда каучуков, так как, с одной стороны, он легко окисляется сам и, с другой стороны, имеет высокую растворимость в водных кислых средах.

Производные п-фенилендиамина являются эффективными ингибиторами окисления каучуков при высокотемпературной механической обработке (например, полиизопрена при 120°C). По данным работы [ 26-27 ] наиболее эффективным в этом случае оказался диафен ФФ.

Производные г-фенилендиамина применяются для выпуска только темных марок каучуков, так как они окрашивают каучук даже в большей степени, чем вторичные ароматические амины. За последнее время все более широко применяются для стабилизации синтетических каучуков алкилированные фенолы, бис, триси тетракисфенолы. В США производство этих антиоксидантов составляет более 30% от общего количества стабилизаторов, выпускаемых для каучуков и резин. Они позволяют получать каучуки, предназначенные для изготовления светлых и цветных резиновых изделий. За рубежом стереорегулярные бутадиеновые и изопреновые каучуки, этиленпропиленовые каучуки, алкиленоксидные каучуки, многие виды термоэластопластов выпускаются только с применением этих антиоксидантов.

Для стабилизации синтетических каучуков часто рекомендуется бисалкофен БП. В некоторых случаях, особенно при наличии в каучуке остатков катализатора (например, ванадия), он не обеспечивает получения светлых марок каучуков [ 25 ].

Из числа алкилированных фенолов, которые не относятся к пространственнотрудным, для некоторых видов каучука (например, алкиленоксидных) рекомендуется тиоалкофен БМ. Антиоксидант АО-20 (алкофен МБ) рекомендуется для стабилизации синтетических латексов (самостоятельного применения для стабилизации синтетических каучуков

он не находит). Для стабилизации синтетических латексов особый интерес представляют модификации этого антиоксиданта (АО-20С), которые обладают свойством легко эмульгироваться.

В первый период освоения производства стереорегулярного изопренового каучука в США было рекомендовано применять для стабилизации алкилпроизводные гидрохинона (дибуг) в комбинации с производными п-фенилендиамина [ 27 ]. При совместном применении этих двух антиоксидантов проявляется эффект синергизма. В настоящее время алкилпроизводные гидрохинона не находят широкого применения для стабилизации синтетических каучуков.

## ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения влияния стабилизаторов и других ингредиентов на старение каучуков и резин могут быть применены различные методы исследования.

Непосредственно процесс окисления каучуков и резин может быть охарактеризован по скорости поглощения кислорода и длительности индукционного периода при окислении или по степени свойств от длительности старения.

Для каучуков в процессе старения при повышенных и нормальных температурах определяют изменение вязкости (например по Муни), пластозластических свойств (пластичности, жесткости и эластического восстановления по Дефо), вязкости растворов, содержание гель-фракции. Определяют также физико-механические свойства вулканизатов, полученных на основе испытуемых образцов [ 28-30 ] .

Для изучения действия различных противостарителей в резинах и сопротивления резины старению в разнообразных условиях применяются различные методы лабораторных испытаний.

1. Метод естественного старения образцов в шкафу без доступа света при 20<sup>0</sup>С в течение продолжительного времени.

2. Метод старения образцов на открытом воздухе (на крыше) в вертикальном, свободно подвешенном состоянии, в условиях воздействия разнообразных атмосферных условий.

3. Метод ускоренного старения на открытом воздухе растянутых образцов, закрепленных на рамке, установленной с уклоном в южную сторону под углом 45<sup>0</sup> к горизонту.

4. Метод ускоренного старения в термостате при температуре 70<sup>0</sup>С или 100<sup>0</sup>С в воздушной среде в течение от 24 ч до 10 суток.

5. Метод ускоренного старения в кислороде в герметически закрытом сосуде (в кислородной бомбе) при давлении 20 кгс/см<sup>2</sup> и температуре 70<sup>0</sup>С.

6. Метод ускоренного испытания на стойкость к озонному старению.

Эффективность защитного действия в качестве антиозонантов оценивается измерениями времени до появления первых трещин и константой скорости роста трещин в среде озона при концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$  об.% при статической деформации 15-20% в течение 6-8 часов.

Сущность различных методов определения сопротивления резин старению заключается в сопоставлении физико-механических показателей вулканизата до старения с физико-механическими показателями того же вулканизата после старения. При этом одна часть образцов подвергается физико-механическим испытаниям без старения, а другая часть таких же образцов подвергается старению по одному из указанных выше методов и испытывается после старения. При пользовании методами 3 и 4 применяют образцы в виде стандартных двусторонних лопаток, предназначенных для испытания на предел прочности при растяжении, при других методах иногда применяют образцы иной формы.

Для характеристики сопротивления старению производится расчет коэффициентов старения, представляющих отношение показателя после старения к соответствующему показателю до старения.

Для резин в процессе старения при повышенных температурах оценивают изменение физико-механических показателей.

Обычно изменение свойств выражают в виде коэффициента старения резины  $K$  по любому показателю по формуле:

$$K = A/O$$

или по формуле

$$K = ((O - A) / O) \cdot 100$$

где  $O$  – показатель, характеризующий свойство резины до старения,

$A$  - показатель того же свойства после старения.

## **2.1. Определение жесткости и эластического восстановления по Дефо**

При оценке термопластических свойств резиновых смесей по сопротивлению образца осевому сжатию до заданной деформации и по восстановлению его после разгрузки определяют усилие, необходимое для сжатия в течение 10 с образца диаметром 10 мм и высотой  $h_0 = 10$  мм до высоты  $h_1 = 4$  мм между дисками диаметром 10 мм. Прогревание образца перед сжатием в течение 20 минут и последующее сжатие производят при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Для определения эластического восстановления (ЭД) и остаточной деформации образец после сжатия разгружают и через 30 с измеряют его высоту ( $h_2$ ).

Осевое усилие, необходимое для сжатия образца характеризует жесткость по Дефо, а величина  $(h_2 - h_1)$  - эластическое восстановление резиновых смесей.

## **2.2. Определение пласто эластических свойств резиновых смесей**

Пласто эластические характеристики исследованных каучуков СКИ-3, СКМС-30 РП и смесей на их основе определяли в соответствии с ГОСТами: жесткость (ЖД) и эластическое восстановление (ЭД) – по *ГОСТ 10201-75*; пластичность (Р) – по *ГОСТ 415-75*; вязкость по Муни определяли на стандартном вискозиметре Муни фирмы «Монсанто» при  $100-110^\circ\text{C}$ .

При определении пластических свойств по изменению высоты образца при сжатии между плоскопараллельными плитами обычно задаются постоянными форма и размеры образцов для испытания, температура и продолжительность испытания, а также значение сжимающей нагрузки или деформации. Одним из наиболее распространенных является метод определения пластичности каучука и не вулканизированных резиновых смесей на сжимающем пластометре.

При оценке пласто эластических свойств резиновых смесей по сопротивлению образца осевому сжатию до заданной деформации и по восстановлению его после разгрузки определяют усилие. Необходимое для сжатия в течение 30 с образца диаметром 10 мм и высотой 10 мм до высоты 4 мм между дисками диаметром 10мм. Прогревание образца перед сжатием в

течение 20 мин и последующее сжатие производят при температуре 80<sup>0</sup>С. Для определения эластического восстановления и остаточной деформации образец после сжатия разгружают и через 30 с. измеряют его высоту [ 31 ].

### 2.3. Определение структурных параметров сетки вулканизатов

Структурные характеристики вулканизатов исследовали методом набухания, экстрагированием на аппарате Сокслета. Из резиновой пластины вырезают 4 образца и взвешивают первоначальную массу  $m_0$ . Затем образцы, завернутые в фильтровальную бумагу помещают в аппарат Сокслета с условными нумерациями для экстрагирования ацетоном в течение 18 часов. После экстрагирования образцы извлекают из экстрактора, помещают на фильтровальную бумагу, сушат в термостате при 60<sup>0</sup>С в течение 2 часов и после 30 минут выдержки при комнатной температуре взвешивают  $m_a$ . Затем аналогичным образом проводят экстрагирование образцов бензолом в течение 16 часов. По окончании экстрагирования образцы извлекают, помещают в бокс с 50 см<sup>3</sup> бензола и оставляют в темноте 2 часа. После этого образцы по одному извлекают пинцетом из бьюкса, осторожно промокают и помещают в заранее взвешенный бьюкс. Бьюкс с образцами взвешивают и находят массу набухшего образца  $m_n$ . Бьюксы с образцами оставляют в вытяжном шкафу на 8-10 часов, затем сушат при 60<sup>0</sup>С в течение 2 часов и взвешивают через 30 минут  $m_b$ .

Количество ацетонового экстракта  $A_3$  в % находят по формуле:

$$A_3 = \frac{m_0 - m_a}{m_0} \cdot 100;$$

Количество бензольного экстракта (в %) соответствует содержанию золь-фракции S.

$$S = \frac{m_a - m_b}{m_a} \cdot 100;$$

Величину S находят, как среднее арифметическое значение из четырех измерений. Затем определяют равновесную степень набухания по формуле:

$$d = m_n - m_\alpha / m_n ;$$

Параллельно определяют в исследуемых вулканизатах содержание связанной серы. Для этого образцы после ацетоновой и бензольной экстракции сжигают по методу Шонигера .

Навеску измельченной резины (30-60 мг) переносят в бензельную фильтровальную бумагу, аккуратно заворачивают и помещают внутрь платиновой сетки. Через содержащийся в колбе поглотительный раствор (10 мл 6%-ной  $H_2O_2$ ) в течение 1-2 минут пропускают кислород. После сожжения вещества колбу оставляют на 20-30 минут для поглощения продуктов сожжения. Затем колбу открывают, тщательно смывают пробку и сетку водой из промывали и ставят на плитку. Раствор упаривают до объема примерно 10 мл, охлаждают, добавляют 1 мл 0,2 Н раствора  $HCl$ , 15 мл спирта, две капли индикатора 0,2 %-ного раствора нитрокромозо и титруют 0,02 н  $Ba(NO_3)_2$  до перехода фиолетовой окраски раствора в исчезающую голубую. После упаривания раствора до 10 мл определение заканчивают описанным выше способом.

Содержание серы в процентах вычисляют по формуле:

$$S = \frac{0.0003206(V - V_1)}{G} \cdot 100;$$

Где: К – поправка к титру 0,02 н раствора нитрата бария

V - объем 0,02 н раствора нитрата бария, израсходованного на титрование, мл;

$V_1$  - объем 0,02 н раствора нитрата бария, израсходованного на холостую пробу, мл; G – навеска вулканизатов до экстракции, мг;

0,0003206–количество серы, соответствующее 1 мл 0,02 н раствора  $Ba(NO_3)_2$

[30-31 ]

## ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Влияние стабилизатора на стабильность и усталостные свойства резин

Проблема вулканизации каучуков является одной из важнейших задач химии и технологии композиционных эластомерных материалов и остается актуальной до настоящего времени, в связи с возможностью улучшения комплекса упруго-прочностных и эксплуатационных свойств композитов.

Существующие представления о природе действия вулканизирующих систем при вулканизации базируются на различных точках зрения. Помимо отсутствия общей концепции, не выяснены еще многие частные вопросы. Так различные по механизму действия вулканизирующих систем и разных по природе эластомеров, недостаточны сведения об особенностях кинетики сшивания и структуре сеток в модифицированных системах и др.

Одним из методов воздействия на структуру вулканизационных сеток с целью изменения свойств композитов в нужном направлении является использование новых структурно модифицированных вулканизирующих агентов, отличающихся по структурным особенностям и физико-химическим свойствам.

Резиновые смеси вулканизовали при  $143^{\circ}\text{C}$  с использованием обычной вулканизирующей системы, включающей серу (2,0 мас.ч.), альтакс (0,2 мас.ч.) и сульфенамид Ц (1,0 мас.ч.), в этом случае образуются резина технические изделия с высоким содержанием полисульфидных связей.

В процессе испытаний определяли условную прочность при растяжении ( $f_p$ ), относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_p$ ) условное напряжение при удлинении 300%, а также усталостную выносливость при многократном растяжении и знакопеременном изгибе. стойкость резин к старению оценивали по изменению в результате термоокислительной ( $100^{\circ}\text{C}$ , воздушная среда) и термической ( $110^{\circ}\text{C}$  вакуум), деструкции. Исследования показали, что исследованные резины имеют практически одинаковую

прочность. условное напряжение при удлинении 300%, характеризующее жесткость вулканизатов, возрастает при введении в резиновые смеси стабилизаторов (таб 3.1.1.).

Определение структурных параметров вулканизационной сетки вулканизатов методом золь-гель анализа показало, что в присутствии стабилизаторов повышается степень сшивания и доля эластически активных цепей сетки. Наиболее заметен этот эффект у резина на основе синтетических каучуков СКИ-3С, характеризующихся наименьшим количеством эластически активных цепей при практически одинаковой густоте вулканизационной сетки. уменьшение числа сшитых молекул при введении в резины аминных стабилизаторов говорит о том, что в их присутствии удается получить вулканизационную сетку с наименьшей деструкцией макромолекул и, как следствие, повысить жесткость резин (табл.3.1.2)

Таблица 3.1.1.

Упругопрочностные свойства вулканизатов на основе синтетических полиизопренов.

Номер партии резины	$f_{300}$ , МПа	$f_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
А	10,1/11,1	23,0/24,1	550/545
В	10,1/11,0	24,6/24,3	550/540
С	11,0/11,5	24,2/24,5	500/530
Д	9,3/11,5	23,5/24,0	560/520

Стойкость исследуемых резин к старению по изменению  $f_p$  рассчитывали по формуле

$$S = (A_1 - A_2) 100/A_0$$

где  $A_0$  и  $A_1$  — условная прочность при растяжении до и после старения соответственно.

Таблица 3.1.2.

Структурные параметры вулканизационной сетки резин на основе  
синтетических каучуков

Номер резины	$\gamma$	$V_a, \%$	$M_c^{-1} 10^5$ моль/см <sup>3</sup>	$M_{cb}^{-1} 10^5$ моль/см <sup>3</sup>	$M_{nc}^{-1} 10^5$ моль/см <sup>3</sup>
1	10,0/22,0	89/90	25,0/25,5	19,0/23,0	2,0/1,5
2	10,0/22,0	89/92	25,3/26,0	9,5/24,0	2,5/1,3
3	10,5/20,0	88/94	25,0/27,5	19,5/25,0	2,5/1,4
4	9,5/18,5	80/89	25,5/26,5	18,5/23,5	4,5/1,5

$\gamma$  – степень сшивания;  $V_a$  - доля эластически активных цепей сетки;  $M_c^{-1}$  - общее число цепей сетки;  $M_{cb}^{-1}$  - число активных цепей сетки;  $M_{nc}^{-1}$  - число сшитых молекул. ( в числителе приведены показатели нестабилизированной резины, а в знаменателе с добавкой стабилизатора).

Анализ результатов показывает, что при термоокислении S в определенной степени зависит от типа стабилизатора в каучуке, на основе которого приготовлена резиновая смесь. Наибольшая потеря прочности отмечена для резин на основе СКИ-ЗС, заправленного более слабым ингибитором окислительной деструкции эластомеров, чем аминные стабилизаторы [ 25-27 ]. Стойкость резинк термоокислению при введении в них стабилизатора несколько повышается, однако уровня, характерного для других исследованных резин, не достигает.

Полученные данные позволяют также отметить отрицательное влияние стабилизатора на ингибирующую активность производных, а также он вызывает снижение серы резин на основе синтетических каучуков (табл. 3.1.3). Установленное различие в стойкости исследуемых резин к термоокислению наиболее сильно проявляется на начальных стадиях старения (до 36 ч), в дальнейшем оно уменьшается, что можно объяснить постепенным испарением стабилизаторов.

Таблица 3.1.3.

Стойкость (%) резин к термоокислительному старению  
(100 °С, воздух)

Номер резины	Продолжительность старения, ч		
	24	48	72
1	20/20	49/48	56/54
2	19/20	48/48	55/55
3	20/19	47/48	57/55
4	22/24	50/52	58/57

в числителе показатель нестабилизированной резины, а в знаменателе со стабилизатором ( 1 масс.ч.)

Термическое старение даже в отсутствие кислорода приводит к значительному падению прочностных показателей. Для оценки стабильности свойств исследуемых резин в условиях, моделирующих условия эксплуатации резино технических изделий образцы, завернутые в целлофан с фольгой для предотвращения испарения стабилизаторов, подвергали термическому старению в вакуумном шкафу при 110 °С. Полученные результаты свидетельствуют (табл. 4) о том, что наибольшие темпы снижения прочности в ходе термического старения в вакууме характерны для резин с более высоким содержанием аминных стабилизаторов. Протекающие при этом химические реакции можно сравнить с реакциями реверсии вулканизации распадом и леере группировкой поперечных связей, а на достаточно глубоких стадиях, возможно, и с деструкцией макромолекул каучука, следствием чего является снижение прочности вулканизатов.

Данные об изменении структурных параметров вулканизационной сетки резин на основе СКИ-ЗС, не содержащих и содержащих аминные стабилизаторы (рисунок 3.1.1.), полученные методом золь-гель анализа, позволяют предположить следующее. Первоначальное увеличение степени сшивания, характерное для обеих резин, обусловлено распадом и

перегруппировкой полисульфидных связей с образованием большого числа более коротких связей, т. е. процессами поствулканизации, протекающими при наличии в резинах остатков вулканизирующей группы. На этом этапе снижение прочности объясняется изменением типа поперечных связей, возрастанием их концентрации свыше оптимальной, протеканием изомеризации и циклизации. При дальнейшем прогреве в результате взаимодействия продуктов превращения вулканизирующей группы с фрагментами сетки процессы деструкции поперечных связей начинают превалировать над структурированием, в результате чего прочность обеих резин заметно падает.

Образующиеся вследствие этих реакций радикалы в отсутствие кислорода не инициируют деструкцию макромолекул каучука, о чем свидетельствуют близкие значения показателя  $M_{пт}^{-1}$ , характеризующего количество разрывов молекулярных цепей, сшитых в сетку. Введение в резины стабилизаторов приводит к тому, что преобладание деструкции полисульфидных связей над структурированием начинается значительно раньше, вызывая ускорение снижения прочности.

$M_{Ca}^{-1} \cdot 10^5, \text{ МОЛЬ/СМ}^3$

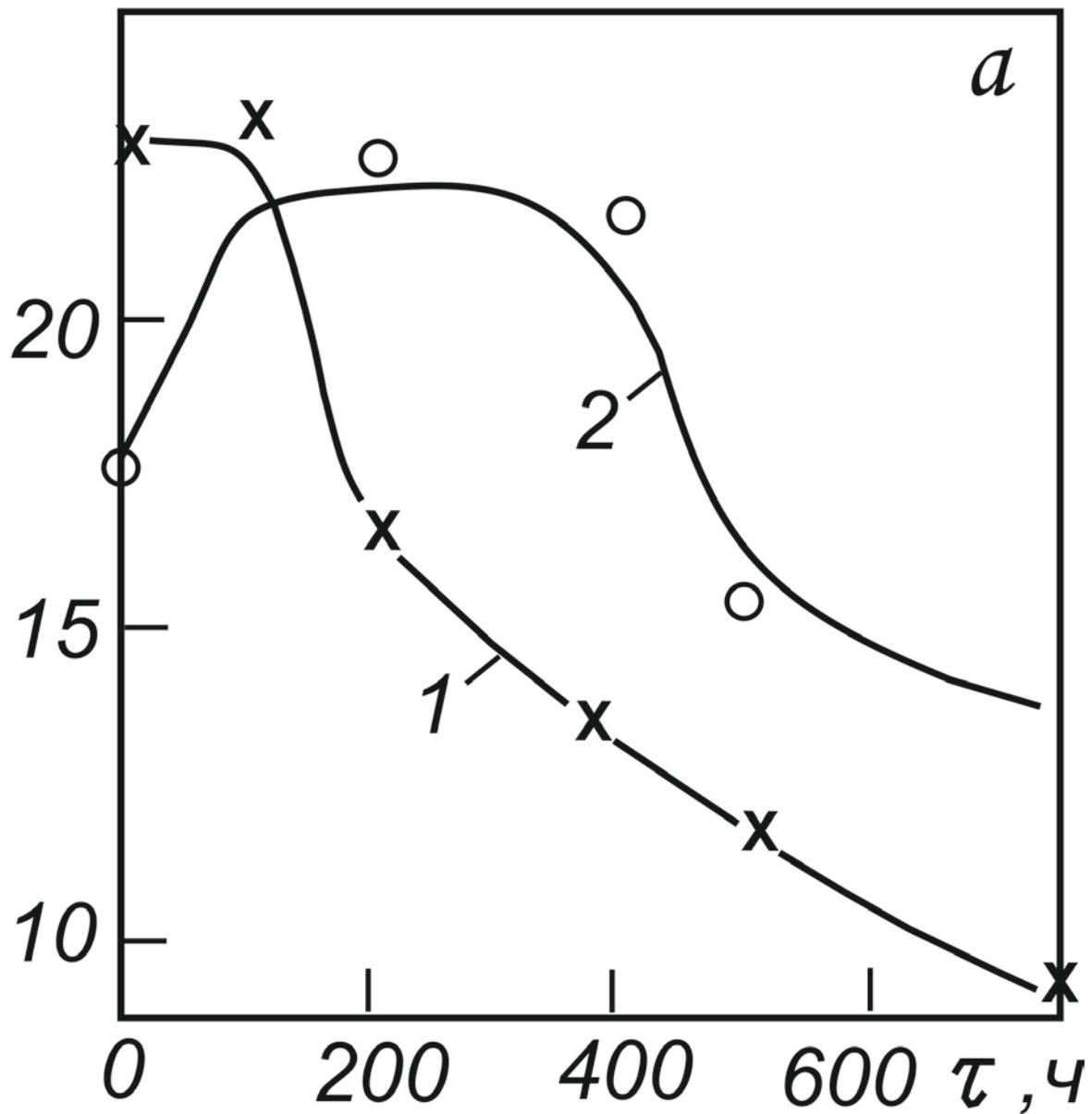


Рис.3.1.1. Изменение числа активных цепей в вулканизационной сетке числа сшитых молекул на основе СКИ-3С. содержащей (1) и не содержащей (2) комбинацию со стабилизатором (по 1 мас. ч.).

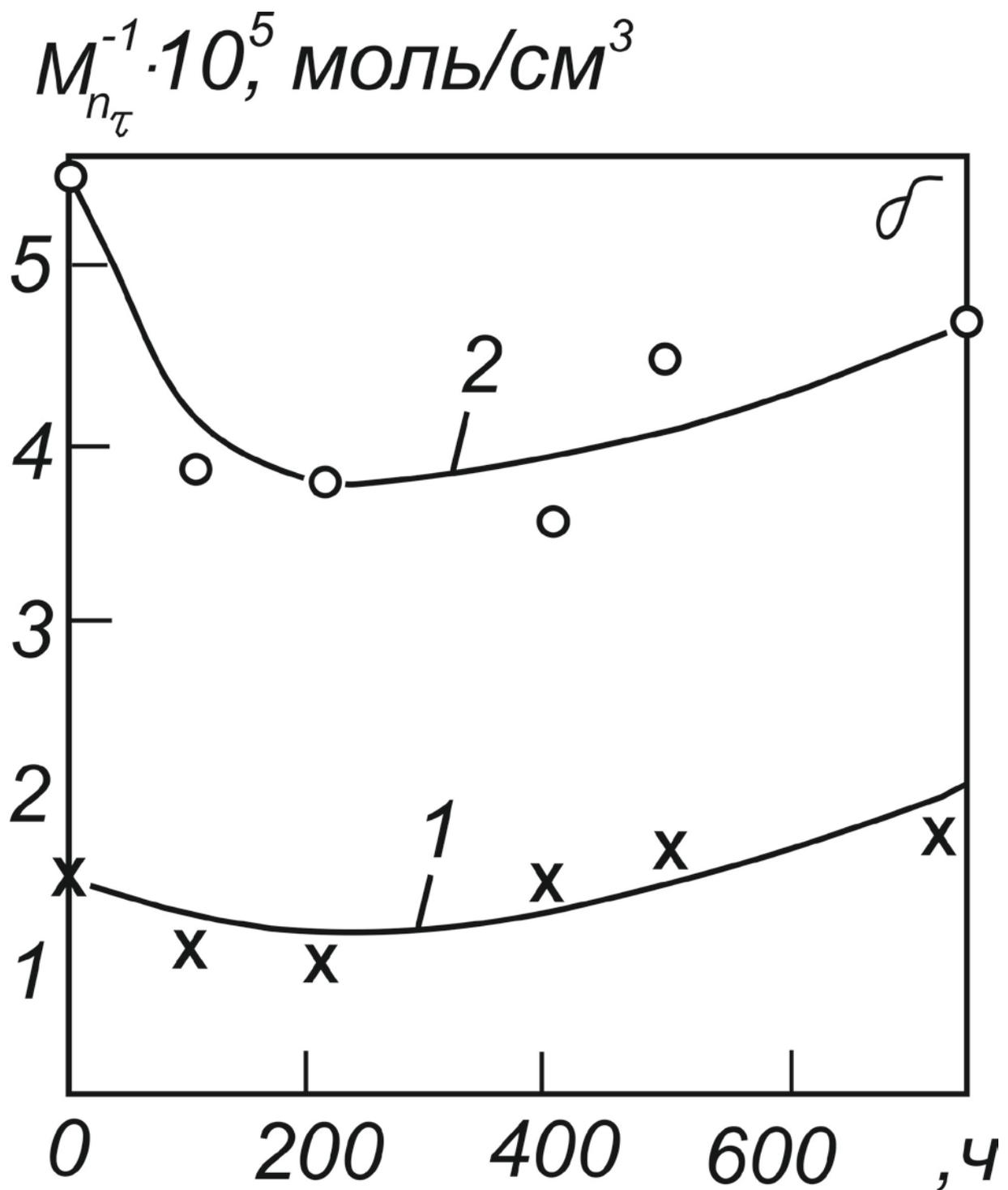


Рис.3.1.2. Изменение числа активных цепей в вулканизационной сетке при термическом старении резины на основе СКИ-3С, содержащей (1) и не содержащей (2) комбинацию со стабилизатором (по 1 мас. ч.).

На эксплуатационные характеристики резин большое влияние оказывают их упругогистерезисные и усталостные свойства, которые, в свою очередь, в значительной степени зависят от типа и дозировки стабилизаторов в резине.

Часть образцов подвергали экстракции ацетоном для удаления стабилизаторов. В этом случае преимущество по усталостной выносливости имеют только резины на основе СКИ-3-01, стабилизированного пара-нитрозодифениламином. Это обусловлено, вероятно, образованием прочных связей полимер — технический углерод [ 33-34 ], что обеспечивает снижение теплообразования вследствие необратимой сорбции фрагментов макромолекул, модифицированных на поверхности технического углерода.

При сравнении усталостной выносливости резин, не подвергнутых экстракции, видно, что резины, содержащие активные ингибиторы окислительных процессов, имеют более высокие показатели. Это объясняется замедлением окислительного распада макромолекул в присутствии таких ингибиторов, протекающего в устье дефектов, образующихся при утомлении образцов. Резины на основе СКИ-3, содержащие стабилизатор и его комбинацию с нафтамом-2, несмотря на несколько более высокие значения и имеют преимущества по сравнению с усталостной выносливостью. При этом эффективность противоутомительного действия стабилизатора и его комбинации с нафтамом-2 практически одинакова. Известно, что для повышения усталостной выносливости важное значение имеет способность стабилизатора мигрировать к местам развивающихся дефектов [34]. Отсутствие такой способности у привитого стабилизатора обуславливает и более низкие значения резин на основе СКИ-3-01 в сравнении с резинами на основе СКИ-3. Введение в резиновые смеси стабилизатора и его комбинации, несмотря на некоторое увеличение жесткости вулканизатов обеспечивает повышение усталостной выносливости для всех исследованных резин, но в разной степени. Прежде всего оно характерно для резин на основе СКИ-3-01 (усталостная выносливость

возрастает в два раза и становится наибольшей в сравнении с другими резинами). Усталостная выносливость образцов из СКИ-3 возрастает только на 10—15%, что объясняется, во первых, большими потерями на теплообразование в сравнении с резинами из СКИ-3-01, во-вторых, достаточно высоким противоутомительным действием стабилизаторов, содержащихся в каучуке. Необходимо отметить также, что низкая в сравнении с аминными стабилизаторами ингибирующая активность не компенсируется в полной мере введением в резины на основе СКИ-3С комбинации стабилизатора. Усталостная выносливость резин на основе этого каучука значительно ниже, чем у резин на основе других исследованных каучуков.

Исследовано влияние стабилизирующих ингредиентов на основе смеси оксидов металлов на кинетику и механизм вулканизации резиновых смесей на основе каучуков различной природы. При этом установлено, что наилучший эффект при вулканизации наблюдается в случае использования каучука СКИ -3. Выявлены особенности процесса вулканизации: возрастание скорости вулканизации в главном периоде и расширение плато вулканизации. Установлено, что благодаря много функциональному характеру смеси оксидов металлов в композициях на основе хлоропренового каучука создается возможность сочетания активаторов с вулканизирующими агентами, что позволяет упростить технологическую стадию приготовления резиновых смесей. В таблице 3.1.4. приведена стандартная рецептура для различных каучуков с различным содержанием смесей оксидов металла.

Изменение свойств при вулканизации. При вулканизации серой наблюдается постепенное изменение свойств каучука, причем, в начале вулканизации свойства изменяются быстро, а затем медленно. Наиболее характерными являются следующие изменения свойств.

Резко повышаются прочность при растяжении и эластичность каучука, пластичность его при этом почти полностью исчезает. Повышение прочности при растяжении каучука после вулканизации иллюстрируется

следующими данными: натуральный каучук после обработки на вальцах имеет предел прочности при растяжении 1 - 1,5 МПа (10-15 кгс/см<sup>2</sup>), после вулканизации его предел прочности при растяжении повышается до 35 МПа (350 кгс/см<sup>2</sup>). Бутадиеновый каучук (СКД) до вулканизации имеет предел прочности при растяжении 0,2-0,5 МПа (2-5 кгс/см<sup>2</sup>), после вулканизации предел прочности при растяжении его равен 1-5 МПа (10-50 кгс/см<sup>2</sup>), а при вулканизации смеси СКД с канальной сажеей предел прочности при растяжении увеличивается до 16-24 МПа (160-240 кгс/см<sup>2</sup>).

Таблица 3.1.4.

Стандартная рецептура резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15 с различным содержанием стабилизирующих ингредиентов

Наименование ингредиентов	Рецептуры и содержание ингредиентов, масс.ч.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
СКМС- 30 АРКМ -15	100	100	-	-	-	-	-	-
СКИ-3	-	-	100	100	-	-	-	-
СКН-18	-	-	--	--	100	100	-	-
Наирит КР-50	-	--	-	-	-	--	100	100
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	-	-
Окись магния	-	-	-	-	-	-	7	7
Дибензотиазолдисульфид	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
СОМ	-	3	-	3	-	3	-	3
Оксид цинка	5,0	-	5,0	-	5,0	-	5,0	-
Стеариновая кислота	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Технический углерод марки ДГ-100	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0

Таким образом, исходные физико-механические показатели резин на основе синтетических полиизопренов и их изменение в ходе старения в заметной степени зависят от типа стабилизатора в каучуке.

### 3.2. Изучение влияния стабилизатора на кинетику и механизм вулканизации эластомеров различной природы

Исключительная роль противостарителей, как стабилизатора вулканизации каучуков общего назначения и вулканизирующего агента для синтетических каучуков обусловлена многофункциональным характером его действия. Реакции, протекающие на поверхности противостарителя обеспечивают образование поперечных связей, необходимых для получения вулканизатов с высокими механическими свойствами. В связи с этим, изучение противостарителей состоящих из комбинации стабилизатора на кинетику вулканизации позволили бы однозначно подойти к выяснению механизма вулканизации и оценить их вклад на эксплуатационные свойства композитов.

Изучение кинетики вулканизации (рис 3.2.1.) резиновых смесей показало, что по скорости вулканизации заметно увеличивается. Это объясняется высокой чувствительностью и локализацией вулканизирующих агентов, способствующих хемосорбции на ее поверхности. В реакциях, протекающих на поверхности противостарителя, участвуют не только вулканизирующие агенты и ускорители, но и хемосорбированные звенья макромолекул эластомера, что и приводит к образованию полифункциональных узлов в сетке. Сопоставляя полученные данные по изучению влияния природы эластомеров на скорость вулканизации можно заметить относительно высокую скорость вулканизации в главном периоде в случае использования изопреновых каучуков.

В зависимости от продолжительности вулканизации увеличивается количество связанной серы, в соответствии с этим возрастает и коэффициент вулканизации. У мягких резин коэффициент вулканизации равен 1,5—3%, у эбонитов коэффициент вулканизации значительно выше. Минимальное количество серы, при связывании которой значительно повышаются прочность при растяжении, эластичность и условные напряжения при заданном удлинении, составляет 0,10—0,15%.

Зная коэффициент вулканизации, можно судить в известной мере о степени вулканизации резины. Для резин одного типа коэффициент вулканизации является достаточно удовлетворительным показателем степени вулканизации, но им нельзя пользоваться для сопоставления резин разного типа. Вулканизат, полученный с ускорителем при  $K_{ii} = 2,0—3,0$  имеет, как правило, удовлетворительные прочность при растяжении и эластичность, тогда как вулканизат, полученный без ускорителя и имеющий тот же коэффициент вулканизации, обладает низкой прочностью при растяжении и малой эластичностью и является недовулканизованным.

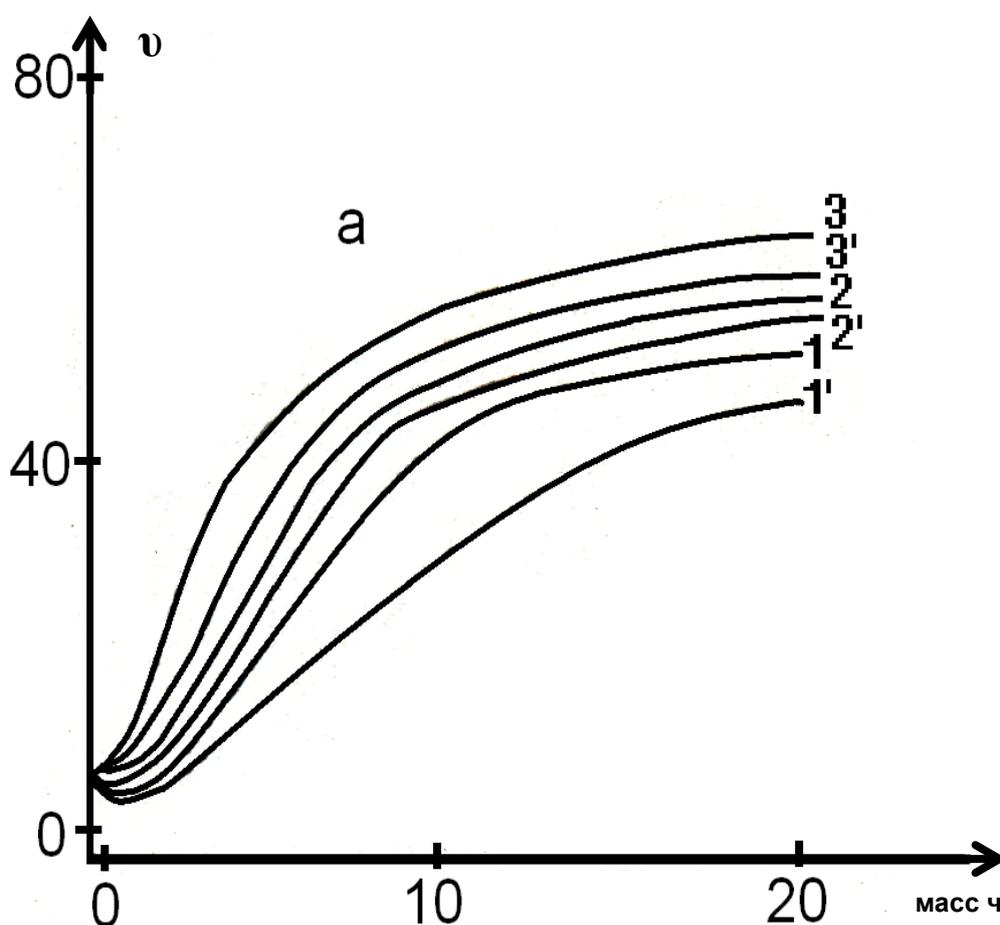


Рис. 3.2.1. Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКИ-3. Содержание стабилизатора 1 (0,2), 2 (0,3), 3 (0,15), ДФГ 1<sup>1</sup>(0.1), 2<sup>1</sup> (0.2), 3<sup>1</sup> (0.3) на 100 масс. ч. каучука при температуре 125<sup>0</sup> С.

Одним из основных показателей технологических свойств эластомерных композиций определяющих условия их переработки, от которого во многом

зависят свойства вулканизатов, является плато вулканизации.

Изучение влияния плато вулканизации эластомерных композиций показало, что во всех случаях наблюдается увеличение плато вулканизации (рис.3.2.2.). Расширение плато вулканизации в случае использования противостарителей по сравнению с комбинацией стабилизаторов, по всей вероятности, обусловлено наличием функциональных групп различной природы весьма отличающихся по своей реакционной активности в процессе вулканизации. Во всех выше рассмотренных случаях увеличение плато вулканизации создает благоприятные условия для переработки эластомерных композиций в широком интервале температур.

Из кинетической кривой вулканизации видно, что введение противостарителя вместе с о вулканизирующим агентов в синтетическом каучуке практически не приводит к существенному изменению скорости вулканизации и времени достижения оптимума вулканизации.

Таким образом, можно сказать, что идет процесс способствующий максимальному поглощению серы, оказывая тем самым существенное влияние на характер образующихся вулканизационных структур.

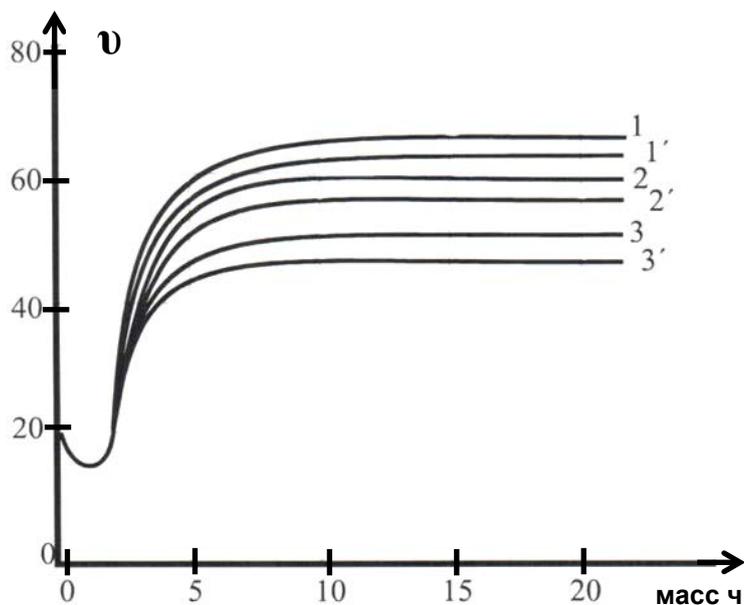


Рис .3.2.2. Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 при температуре 428К. Содержания стабилизатора ДБФ 5(1,1<sup>1</sup>) и 15 (3,3<sup>1</sup>) мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

### **3.3. Изучение влияния стабилизирующих ингредиентов (смеси оксидов металлов) на структуру вулканизационной сетки и свойства вулканизатов на основе различных типов каучуков**

Как известно [11-14], одной из важных особенностей стабилизаторов является их влияние на структуру вулканизационной сетки и свойства вулканизатов. В этой связи несомненный интерес представляет изучение влияния стабилизирующих ингредиентов (на основе смесей оксидов металлов) на природу и число поперечных связей и свойства эластомерных композиций.

Известно [15], что в процессе вулканизации различными вулканизирующими агентами, химическая природа образующихся поперечных связей отличается друг от друга. Природа вулканизационных связей оказывает существенное влияние на свойства вулканизата. Это влияние обусловлено, с одной стороны, длиной поперечных связей, а с другой стороны, устойчивостью образовавшихся связей при действии тепла и химических агентов. Путем направленного регулирования частоты и длины поперечных связей, а также их структуры, можно в значительной степени улучшить упруго-прочностные и другие свойства вулканизатов, что крайне важно при хранении и их эксплуатации в условиях многократных деформаций.

Активаторы участвуют во всех стадиях процесса образования поперечных связей в присутствии серы и ускорителей вулканизации. В рис.3.3.1 показано влияние стабилизирующих ингредиентов на основе смесей оксидов металлов на природу поперечных связей и свойства композиционных эластомерных материалов. Как видно из данных, при введении в состав резиновых смесей стабилизирующих ингредиентов на основе смесей металлов, содержащих в качестве ускорителя вулканизации карбонат, тиурам Д, каптакс, сульфенамид и дефенилгуанидин, образуются поперечные связи различной степени сульфидности, вулканизаты имеют высокие показатели коэффициента теплового старения по сравнению с окисью цинка. Увеличение степени сшивания и уменьшение степени сульфидности

поперечных связей в присутствии стабилизирующих ингредиентов на основе смесей оксидов металлов объясняется, главным образом, влиянием введенного стабилизатора на реакции полисульфидных подвесок, образовавшихся при взаимодействии сульфидирующего комплекса с каучуком по следующей схеме:



Экспериментально подтверждено образование активных центров, количество которых оказалось эквивалентным числу возникающих дисульфидных связей типа R - S - S - R. Предполагается, что в результате сорбции подвесок на поверхностях частиц стабилизирующих ингредиентов на основе смесей оксидов металлов облегчается их взаимодействие с образованием поперечных связей.

Как показали результаты исследования, при влиянии стабилизирующих ингредиентов на основе смесей оксидов металлов заметно улучшаются физико-механические свойства вулканизатов, при этом уменьшается его дозировка до 3 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Результаты исследований золь-гель фракций вулканизатов позволяют оценить влияние исследуемых соединений на процесс сшивания. По скорости сшивания каучука стабилизирующие ингредиенты более активны, чем оксиды цинка, что было подтверждено исследованием кинетики вулканизации ненаполненных модельных смесей. При использовании стабилизирующих ингредиентов наблюдается некоторое снижение интенсивности деструктивных процессов и увеличение доли активных цепей сетки по сравнению с окисью цинка.

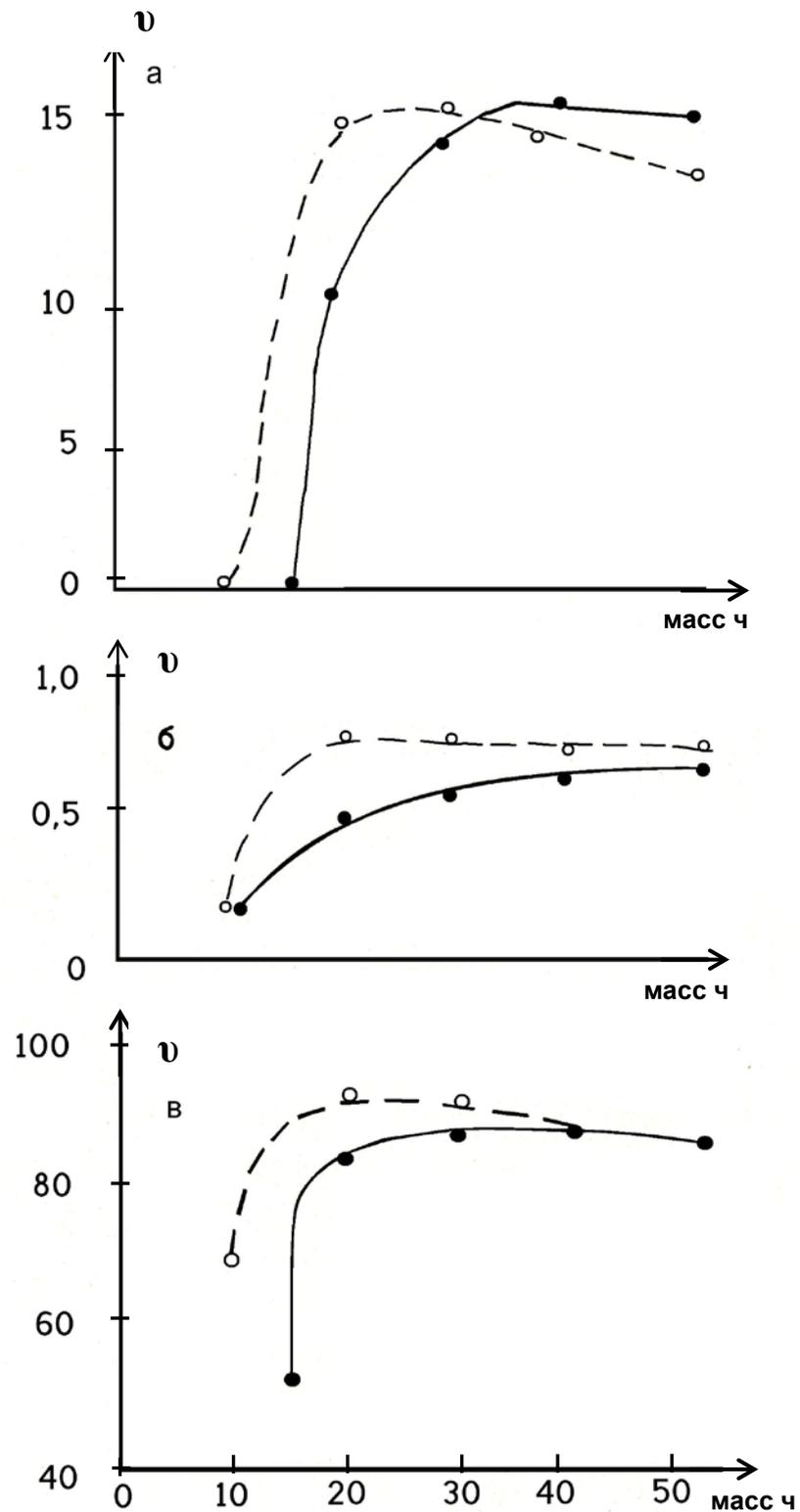


Рис. 3.3.1. Кинетика изменений числа активных цепи (а), Число сшитых макромолекул (б) Доля Активных цепей сетки (в) В резинах на основе каучука СКИ-3 содержащих 0 .2 масс.ч ДФГ и стабилизирующих ингредиентов 20 масс. ч.

Это, по видимому, связано различием химического состава и структурными особенностями стабилизирующих ингредиентов на основе оксидов металлов. Значения модуля свидетельствуют о том, что при практически одинаковом количестве прореагировавшей серы в присутствии стабилизирующих ингредиентов достигается значительно больший эффект структурирования. Улучшение свойств резин с гетерогенной сеткой связано с эффектом усиления дисперсными частицами полифункциональных узлов сетки, а также наличием межмолекулярных, сорбционных вулканизационных связей. Дисперсные частицы оксидов металлов, минеральных наполнителей и других нерастворимых в каучуке добавок вступают в сорбционное взаимодействие с вулканизирующими агентами, которое не разрушается при вулканизации, сохраняется в вулканизационных структурах и способствует улучшению прочностных свойств эластомерной композиции.

Таким образом, проведенные исследования влияния стабилизирующих ингредиентов оксидов смесей металлов на процесс структурообразования вулканизатов позволяют установить, что смеси оксидов металлов играют определяющую роль при формировании структуры вулканизационной сетки и свойств вулканизатов, что является целью дальнейших исследований.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические свойства стабилизирующих ингредиентов
2. Исследованы влияние стабилизирующих ингредиентов смесей оксидов металлов на процесс вулканизации различных типов каучуков и определены начало процесса вулканизации, продолжительность процесса вулканизации и плато вулканизации.
3. Определены влияние стабилизирующих ингредиентов смеси оксидов металлов на расход серы в процессе вулканизации и тип и количество образующих поперечных связей.
4. Исследованы влияние стабилизирующих ингредиентов на технологические свойства резиновых смесей и установлены его оптимальное содержание в рецептуре.
5. На основе полученных результатов составлены производственные рецептуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. 2012 год станет годом поднятия новый уровень развития нашей родины. Ташкент. 2012
2. Каримов И.А. «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» Узбекистан. Ташкент. 2009 г.
3. Азизхонов А.Т., Ефимова Л.П. Теория и практика строительства демократического общества в Узбекистане. Учебное пособие. Ташкент. 2005 г.
4. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. – М.: Химия, 1978.- С.19-21.
5. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров М.; Химия, 1981, 374 с.
6. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М.; Химия, 1988, 226 с.
7. Применение резинотехнических изделий в народном хозяйстве.
8. Справочное пособие.- М.: Химия, 1986. С. 378.
9. Справочник резинщика.- М.: Химия, 1971. – С. 608.
10. Макаровская Э.М. Физико-химические исследования и прогнозирование активности наполнителей полимеров.: - Дис. к.х.н. – Л.: 1981. – с 5
11. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур.-М.:Наука, 1976.-316 с.
12. Бухина М.Ф., Курлянд С.к. Морозостойкость эластомеров .М.; Химия, 1989 , 228 с.
13. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров.- М.: Химия, 1980.-304 с.
14. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. – М.: Химия, 1978.- С.216.

15. Кац Г.С., Милевски Д.В. Справочное пособие: «Наполнители для полимерных композиционных материалов».- М.: Химия, 2000.- С.7.
16. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.а. Технические и технологические свойства резин. М.; Химия, 1989 , 236 с.
17. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М., «Химия», 1976. С. 368.
18. Каргин В.А. и др. Энциклопедия полимеров, том-1, 1974. С. 351-354.
19. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. – М.: Химия, 1978.- С. 239.
20. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М., «Химия», 1976. С. 386.
21. Тагер А.Н. Физикохимия полимерных материалов. - М.: Химия,1978.- 544с.
22. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: - 1972. – 317 с.
23. Бартенев Г.М. Релаксационные процессы в наполненных эластомерах. В кн.: Структура и релаксационные свойства эластомеров. – М.: Химия, 1979.-С. 235-283.
24. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград. Химия. 1972.- 414 с.
25. Куренков Б.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия 1990.- С. 193.
26. Красовский В.Н. Структура и свойства резин. Методические указания к лабораторному практикуму. Ленинград. 1978. – С. 4-8.
27. Захарова Н.Д., Захаркин О.А. Лабораторный практикум по технологии резины. М.: Химия. 1988. – С. 256.

28. Тобольский А. Свойства и структура полимеров; Пер. с англ. М.; Химия 1989, 322 с.
29. Хромов М.К., Хотимский М.Н., Лазарева К.Н. Усталостные свойства резин в циклическом динамическом нагружении, Тем. обзор. М. ЦНИИТ Энефтехим. 1988, 77с.
30. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.; Химия, 1989, 288с.
31. Д.Л.Федюкин, Ф.А. Махлис “Технические и технологические свойства резин”. М., “Химия”, 1985 г.
32. Сб.ст. “Достижения науки и технологии в области резины”. М., “Химия”, 1969 г.
33. В.А. Лепетов “Резиновые технические изделия”, М., “Химия”
34. Соболев В.М., Бородина И.В. “Промышленные синтетические каучуки” М., “Химия”, 1977 г
35. Липатов Ю.С. Липатова Т.Э., и др. Исследование взаимодействия полимеров с наполнителями. / Ж. Высокомолекулярные соединения-1983. – Т. 5.-№2.-С. 290-295.
36. Малина Л. Современные представления об усиливающем действии наполнителей в резинах. // Ж. Каучук и резина. – 1970.-№ 10.-С. 20-26.
37. Бартенев Г.М. О механизме релаксации напряжения в эластомерах. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. – Л.: химия, 1972.- С 249-262.
38. Бартенев Г.М., Висницкая Л.А. Влияние дисперсных наполнителей на релаксационные свойства резин. // Колл. Журнал.-1956.- Т.18.- С.135-144.
39. <http://www.e-plastic.ru>
40. <http://www.latex.casarus.com>

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Максудова А. И., Тешабаева Э.У. Влияние стабилизатора на стабильность и усталостные свойства резин. Труды XXI научно-технической конференции молодых ученых: магистрантов и студентов бакалавриата. 1-том, Тошкент 2012, с.284-285.

## ПРИЛОЖЕНИЕ