

они соответствуют времени, в течение которого коэффициенты стойкости  $K_1$  (или  $K_2$ ) образцов, находящихся в свободном состоянии при 25°C без воздействия иных внешних факторов, кроме воздуха и температуры, достигают 0.5.

Экспресс-метод [4], также как и другие методы, например ГОСТ 9.713-86, в настоящее время используется лишь для сопоставительного анализа при разработке новых композиций. Учет же эксплуатационных факторов на долговечность резин - отдельная физико-химическая задача.

Таким образом, в данном исследовании впервые удалось оценить влияние прироста концентрации и способа введения стабилизатора на энергию активации деструкции и долговечность эластомерной композиции. При этом показано, что новый стабилизатор ДЦДМ по сравнению с используемым в промышленности диафеном ФП увеличивает долговечность эластомерной композиции более чем в 2,5 раза.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Рецептура эластомерной композиции (масс.ч): каучук натуральный - 50,0; каучук СКД - 50,0; сера 1,0; сульфенамид II - 0,9; микровоск ЗВ-1 - 2,0; белила цинковые 3,0; смола КИС, СИС - 4,0; октофор N - 3,0; стеариновая кислота - 2,0; масло пластар 20К - 9,0; тех.углерод ПМ-75 - 55,0; стабилизатор (см. табл.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Резниковский М.М., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины. - М.: Химия, 1964.
2. Липлянин П.К. К вопросу об определении эффективности стабилизаторов // Каучук и резина. 1993. N5. С.53-54.
3. Заиков Г.Е., Полищук А.Я. // Успехи химии. 1993. N6. С.644-664.
4. Прокопчук Н.Р., Алексеев А.Г., Старостина Т.В., Кисель Л.О. // Докл. АН БССР. 1990. Т.34. N11. С.1026-1028.
5. Прокопчук Н.Р. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. д.х.н. - Киев, 1989.
6. Липлянин П.К., Герасимович С.П., Соколов А.Н. // Тез. докл. первой российской науч.-практ. конф. резинщиков " Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее" (Москва 1993 г.). С.85.

УДК 678.023:678.048

Ж.С.Шаток, асп.;

П.К.Липлянин, доцент

#### ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ СТАБИЛИЗАТОРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ШИННЫХ РЕЗИН

The influence of diamine stabilizer to main characteristics of rubbers has been researched. The possibility of increase of rubber resistance to ozone with new stabilizer DCDM is demonstrated.

Наиболее распространенными стабилизаторами для каучуков и вулканизатов на их основе являются вторичные амины, особенно производные п-фенилендиамина.

Диалкилпроизводные п-фенилендиамина редко применяются как стабилизаторы каучуков и вулканизатов. В некоторых случаях они рекомендуются в качестве антиозонантов. Эти продукты недостаточно стабильны при хранении и повышенных температурах и могут вызывать преждевременную вулканизацию в процессе приготовления резиновых смесей [1].

Диарилпроизводные п-фенилендиамина являются эффективными антиоксидантами (диафен НН, диафен ФФ), но наименее эффективными антиозонантами и противоутомителями. Кроме того, эти производные имеют низкую растворимость в каучуках и органических растворителях, что затрудняет их применение, особенно в тех случаях, когда требуются большие дозировки [2].

Наибольший интерес для стабилизации вулканизатов представляют алкиларилпроизводные п-фенилендиамина (диафен ФП, диафен ФДМБ Santoflex 13, диафен ДМА - Santoflex 77), которые одновременно являются эффективными антиоксидантами для синтетических каучуков. Однако алкиларилпроизводные п-фенилендиамина, имеющие алкильные радикалы с числом углеродных атомов менее шести, легко вымываются водными растворами кислот, что вызывает их потерю на стадии выделения каучуков [3]. В последнее время, учитывая это свойство, в качестве антиоксидантов и противоутомителей вулканизатов стараются применять производные, в которых алкил содержит шесть и более углеродных атомов.

Рассматривая защитное действие аминных стабилизаторов в резинах, следует вспомнить о возможности применения фиксированных на молекулярных цепях вулканизационной сетки антиоксидантов близкого строения. Однако, как показывают эксперименты [4,5], фиксированные на макромолекулах стабилизаторы, обеспечивающие равноценную с обычными мигрирующими стабилизаторами защиту резин от теплового старения, сказываются совершенно неэффективными противоутомителями и антиозонантами.

Исходя из вышеизложенного, представляет интерес проанализировать влияние строения диаминовых стабилизаторов на важнейшие характеристики резин и в частности на озоностойкость.

Синтезированный в НИЛ СТШП новый стабилизатор класса п-фенилендиамина [6] - ДЦДМ (N,N'- Дидицилогексил-диаминофенилен метан) является стабилизатором комплексного действия.

Проведенные лабораторные испытания показали, что в качестве антиоксиданта ДЦДМ ничуть не уступает по эффективности применяемому в промыш-

ленности диафену ФП. Испытания проводились на резиновых смесях на основе каучуков НК + СКД, в соотношении 50 : 50 масс.частей. В табл.1 приведены значения коэффициентов старения по относительному удлинению при разрыве ( $K_e$ ) и относительному напряжению при растяжении ( $K\sigma$ ) (согласно ГОСТ 270-75).

Табл. 1. Коэффициенты старения резин с различным содержанием стабилизаторов

Тип стабилизатора	после 72 часов		после 96 часов		после 120 часов	
	$K_e$ , %	$K\sigma$ , %	$K_e$ , %	$K\sigma$ , %	$K_e$ , %	$K\sigma$ , %
Диафен ФП 1.0 масс.ч.	5	20	7	30	9	34
Диафен ФП 2.0 масс.ч.	4	21	8	24	9	30
ДЦДМ 1.0 масс.ч.	3.5	16	6	30	10	32
ДЦДМ 2.0 масс.ч.	3	15	4	20	5	25

Как видно из приведенных данных, коэффициенты старения резин, содержащих ДЦДМ, несколько меньше по сравнению с резинами, содержащими диафен ФП, т.е. ДЦДМ более эффективно защищает резины от процесса старения.

Аналогичные результаты получены при испытании ДЦДМ в качестве противоутомителя (согласно ГОСТ 261-79). В табл.2 приведены данные об усталостной выносливости резин, содержащих различные стабилизирующие группы.

Табл. 2. Усталостная выносливость резин с различными стабилизирующими группами ( $\epsilon_{стат}=20\%$ ,  $\epsilon_{дин}=200\%$ )

Тип стабилизатора	Количество циклов до разрушения образца, тыс.
Диафен ФП 1.0 масс.ч.	80
Диафен ФП 2.0 масс.ч.	82
ДЦДМ 1.0 масс.ч.	83
ДЦДМ 2.0 масс.ч.	87

Испытания ДЦДМ в качестве антиозонанта (согласно ГОСТ 9.026-76) показали, что резины, содержащие новый стабилизатор, несколько уступают по эффективности в сравнении с диафеном ФП. Поэтому для решения этой проблемы было использовано несколько методов.

Во-первых, ДЦДМ предварительно сплавляли с физическим антиозонантом - воском ЗВ-1 (разработана специальная методика). Сплавление проводили при температуре плавления воска ЗВ-1 - 55°C и температуре плавления ДЦДМ - 115°C. Опыты показывают, что наиболее эффективны гранулы сплава ДЦДМ

воск ЗВ-1, полученные при температуре 115°C. Поскольку ДЦДМ имеет более сложную структуру, чем диафен ФП, было сделано предположение, что процесс миграции стабилизатора на поверхность затруднен и ускоренные методы испытания резины на озоностойкость не позволяют получить полную характеристику поведения ДЦДМ в резинах. Поэтому образцы до проведения испытаний были подвержены дополнительному термостатированию при 70°C (температура, близкая к температуре, развивающейся в шине при ее эксплуатации) в течение нескольких суток.

В табл.3 приведены данные об озоностойкости резин с различными стабилизирующими группами.

Как видно из приведенных данных, озоностойкость резиновой смеси, содержащей 2.4 масс.ч. ДЦДМ (т.е. равное эквимольное отношение к 1.5 масс.ч. диафена ФП), после 4-х суток термообработки равна озоностойкости резиновой смеси, содержащей 1.5 масс.ч. диафена ФП.

Табл. 3. Озоностойкость резин с различными стабилизирующими группами ( $\epsilon = 30\%$ ,  $C = 10^{-3}$  об.%)

Тип стабилизатора	без термостатирования	после 1-х суток	после 2-х суток	после 4-х суток
без стабилизатора	20	20	15	15
Диафен ФП 1.0 масс.ч.	72	75	80	93
Диафен ФП 1.5 масс.ч.	80	95	100	112
ДЦДМ 1.0 масс.ч.	53	57	61	78
ДЦДМ 1.6 масс.ч.	56	59	64	94
ДЦДМ 2.4 масс.ч.	72	с 78	92	112

Во-вторых, для повышения озоностойкости резин резиновые смеси и вулканизаты на их основе подвергались обработке ускоренными электронами на установке ИЛУ - 6 с различной дозой облучения.

В табл.4 приведены данные об озоностойкости резин с различными стабилизирующими системами в зависимости от дозы облучения.

Результаты испытаний показывают, что озоностойкость резин, содержащих ДЦДМ, повышается после обработки ускоренными электронами и при повышенных дозировках несколько превышает устойчивость резин, содержащих диафен ФП.

Таким образом, совершенствование стабилизирующих систем для шинных резин, включающих снижение их непроизводительных потерь, обусловленных летучестью и вымываемостью, связано не только с применением новых стабилизаторов, соответствующих этим требованиям, но и с использованием предлагаемого метода их введения для повышения их способности к миграции.

Табл. 4. Озоностойкость резин (в мин.) с различными стабилизирующими системами при концентрации озона  $C = 5 \cdot 10^{-4}$  об.%,  $\epsilon = 20\%$

Доза облучения	Без стабилизатора		ДЦДМ 1.0 м.ч.		Диафен ФП 1.0 м.ч.		ДЦДМ 1.0 м.ч. + Ацетонанил Р 2.0 м.ч.		Диафен ФП 1.0 м.ч. + Ацетонанил Р 2.0 м.ч.	
	рез. см.*	вулк.	рез. см.	вулк.	рез. см.	вулк.	рез. см.	вулк.	рез. см.	вулк.
0	-	12	-	18	-	20	-	120	-	135
5	12	22	28	31	33	35	145	150	150	156
10	28	31	43	40	47	43	210	205	200	205
15	42	33	55	42	59	48	260	270	235	270

\* Образцы из облученных резиновых смесей.

Новый стабилизатор ДЦДМ является перспективным соединением для использования в шинной промышленности и представляет особый интерес для проведения расширенных производственных испытаний с целью оценки эффективности ДЦДМ в особенно жестких условиях эксплуатации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гурвич Я.А., Золотаревская Л.К., Гринберг А.Е. Синтез и исследование эффективности химических добавок для полимерных материалов. Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф. 1966. - Тамбов: Изд-во "Тамбовская правда", 1969. - Вып.2. С.303-315.
2. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. - М.: Химия, 1980. - С.26-33.
3. Суглобава К.Д., Пиотровский К.Б., Соколова Н.Д., - // ЖТХ. 1966. Т.39. С.1440-1441.
4. Федорова Т.В., Кавун С.М. // Каучук и резина. 1974. №9. С.13.
5. Cain M.E., e.o. // Rubber J. 1958. 150. No11. P.10.
6. Липлянин П.К. // Каучук и резина. 1993. №5. С.53-54.

УДК 678.019.3

О.М.Касперович, аспирант;  
С.С.Песенный, д.х.н.;  
В.Я.Полушкин, доцент

#### ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

In this article the behaviour films of LDPE, PE, PP in the water and other liquids was investigated.