

Таким образом, введение наполнителей для исследуемых композиций приводит к стабилизации свойств композиционных материалов, что связано со стабилизацией надмолекулярной структуры полимеров в композите. В полимере при наполнении происходит изменение кристаллической части, т. н. «вторичная кристаллизация», происходящая в основном за счет аморфных участков. Поскольку подвижность макромолекул на этих участках заторможена наличием наполнителя, введение наполнителей в кристаллизующиеся полимеры приводит к стабилизации свойств полимера во времени [4,5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1986.
2. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, 1990.
3. Вайнштейн Э.Ф., Заиков Г.Е. Кинетические принципы стабилизации полимеров // Химическая физика. – 1994. – Т. 13. – № 8–9. – С.210–216.
4. Химические добавки к полимерам (справочник). – М.:Химия, 1981.
5. Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров // Успехи химии. – 1991. – Т.60. – № 10. – С.2220–2249.

УДК 678.4.046

И.Н. Свобович, ассистент; Ж.С. Шашок, ст. преподаватель

ПОВЫШЕНИЕ УСТАЛОСТНОЙ ВЫНОСЛИВОСТИ ШИННЫХ РЕЗИН СОЕДИНЕНИЯМИ КЛАССА ПЗА

As a result, higher effectiveness of the developed combinations of space-hindered amines and Diafen FP was gained to protect tire rubbers from fatigue.

Применение соединений класса пространственно-затрудненных аминов (по международной классификации – HALS) для стабилизации крупнотоннажных полимеров (в особенности термопластов) в настоящее время находит широкое распространение. Ведущими производителями HALS являются такие крупные фирмы, как Ciba (Швейцария), Clariant (Франция) и др. Предлагаемые ими стабилизаторы отличаются низкой токсичностью, хорошей совместимостью с полимерной матрицей, низкой вымываемостью и низкой летучестью и позволяют защищать полимеры от фото- и термоокислительного старения. Такие характеристики являются весьма ценными и для стабилизаторов резин.

Ранее нами была показана возможность использования HALS, синтезированных по упрощенной технологии в Республике Беларусь, для защиты резин от термоокислительного старения [1]. Большой интерес представляет возможность использования HALS для защиты резин от воздействия многократных деформаций.

На начальном этапе нами были исследованы ненаполненные вулканизаты на основе каучуков общего назначения.

Было выявлено, что введение HALS в индивидуальном виде не способствует значительному повышению усталостной выносливости стандартных резин, причем увеличение содержания стабилизатора от 0,5 до 2,0 мас.ч. практически не влияет на устало-

стные свойства резин. На наш взгляд, это объясняется низкими скоростями диффузии HALS в зону растущего дефекта вследствие высоких значений их молекулярных масс.

Нами была сделана попытка повысить усталостную выносливость резин, содержащих HALS, за счет введения некоторого количества диафена ФП, известного в качестве высокоэффективного противоутомителя. Были изготовлены резины на основе НК с суммарным содержанием комбинаций противостарителей 2,0 мас.ч. Соотношение компонентов в рамках комбинации диафена ФП и HALS составляло 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1 (0,4:1,6; 0,8:1,2; 1,2:0,8 и 1,6:0,4 мас.ч. соответственно).

На рис. 1 представлена зависимость усталостной выносливости N_p (тыс. циклов) стандартных резин при амплитуде деформации 200% в отсутствие статической составляющей, содержащих комбинации диафена ФП и МШ-8, МШ-27 и МШ-55 (рабочие названия исследуемых HALS), наиболее эффективно проявивших себя при защите резин от термоокислительного старения.

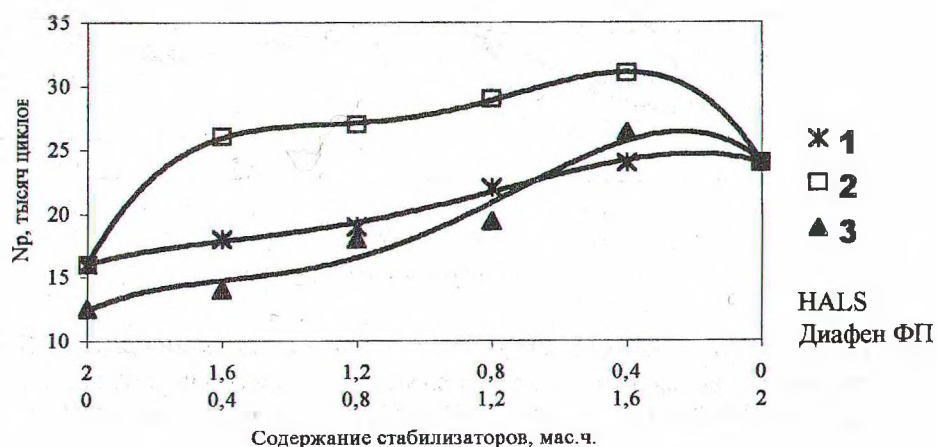


Рис. 1. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+ HALS на усталостную выносливость стандартных резин на основе НК (1 – диафен ФП+МШ-8; 2 – диафен ФП+МШ-27; 3 – диафен ФП+МШ-55)

Так как диафен ФП характеризуется как эффективный противоутомитель, то естественно, что с увеличением его содержания в комбинациях с ПЗА усталостная выносливость резин растет. Из рассмотренных комбинаций наименьший эффект дает комбинация диафен ФП+МШ-55. Интересные данные получены для комбинации диафен ФП+МШ-27: наблюдается некоторый эффект усиления противоусталостных свойств комбинации по сравнению с индивидуальным диафеном ФП.

Поскольку компоненты, входящие в применяемую нами комбинацию стабилизаторов, имеют молекулярную массу, отличающуюся примерно в 2 раза, то, соответственно, скорость их диффузии к устью дефекта значительно отличается. По-видимому, диафен ФП диффундирует к зарождающемуся дефекту быстрее и там же быстрее расходуется, уступая свою роль «подоспевшему» HALS. Кроме того, эффективность применения комбинаций диафена ФП и HALS для защиты резин от утомления при многократных деформациях можно объяснить следующим. HALS, в силу особенностей механизма действия, может частично выступать в роли инициатора процесса термоокислительной деструкции, дегидрируя углеводороды [2]. Можно предположить, что таким образом, т.е. зарождая новые цепи окисления, HALS способствует снятию перенапря-

жений, возникающих в устье дефекта, зарождающегося при механическом воздействии на вулканизат [3]. Затем с помощью диафена ФП происходит обрыв образовавшихся цепей окисления. Данным способом с участием использованных комбинаций стабилизаторов реализуется механизм так называемого «залечивания» образующихся трещин.

Действие соединений класса ПЗА было проверено при многократных деформациях наполненных резин на основе шинных рецептур. Был подтвержден вывод о неспособности рассматриваемых соединений защищать резины при данном виде воздействия. Результаты исследования комбинаций диафена ФП и HALS в протекторной резине на основе НК представлены на рис. 2.

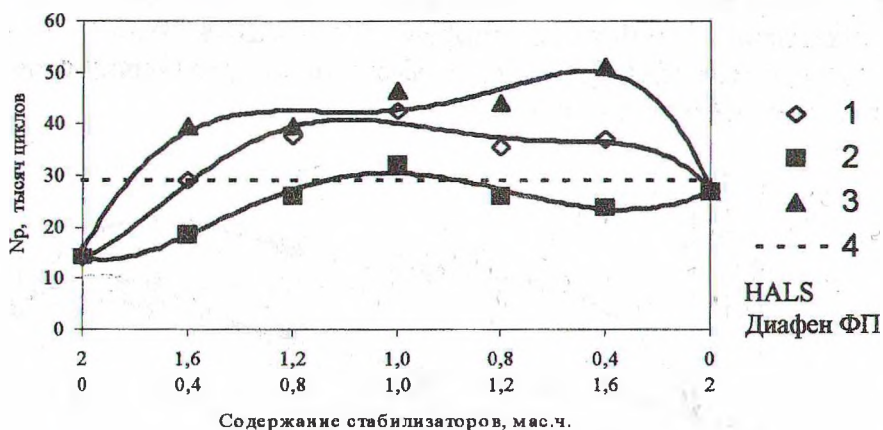


Рис. 2. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+ HALS на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК при $\epsilon_{\text{дин}} = 200\%$ (1 – диафен ФП+МШ-8; 2 – диафен ФП+МШ-27; 3 – диафен ФП+МШ-66; 4 – диафен ФП+сантофлекс-13 (1:1))

Прямая линия 4 соответствует показателю усталостной выносливости резины, содержащей промышленную комбинацию стабилизаторов диафен ФП+ сантофлекс-13 (1:1). Режим нагружения резин: $\epsilon_{\text{дин}} = 200\%$ в отсутствие статической составляющей.

Комбинация диафен ФП+МШ-27 в наполненных резинах проявила наименьшую эффективность. Этот факт можно объяснить возможной адсорбцией последнего тегулеродом активной марки, входящим в рецептуру резиновой смеси.

Наибольшей эффективностью характеризуется комбинация диафен ФП+МШ-66: при всех соотношениях компонентов внутри данной комбинации N_p резин значительно выше, чем N_p резин, содержащих комбинацию промышленных стабилизаторов, причем максимум кривой приходится на соотношение диафена ФП и МШ-66 как 4:1.

Кривая 2 (для комбинации диафен ФП+МШ-8) проходит через максимум в точке 1:1, в которой N_p резин на 55% превышает N_p резин, содержащих диафен ФП+сантофлекс-13 (1:1).

На рис. 3 представлены показатели N_p для протекторных резин на основе НК+СКМС-30АРКМ-15, содержащих комбинации диафена ФП и МШ-8 и МШ-66. Сравнение показателей N_p производили с резиной, содержащей диафен ФП в количестве 2,0 мас.ч. (соответственно промышленной рецептуре).

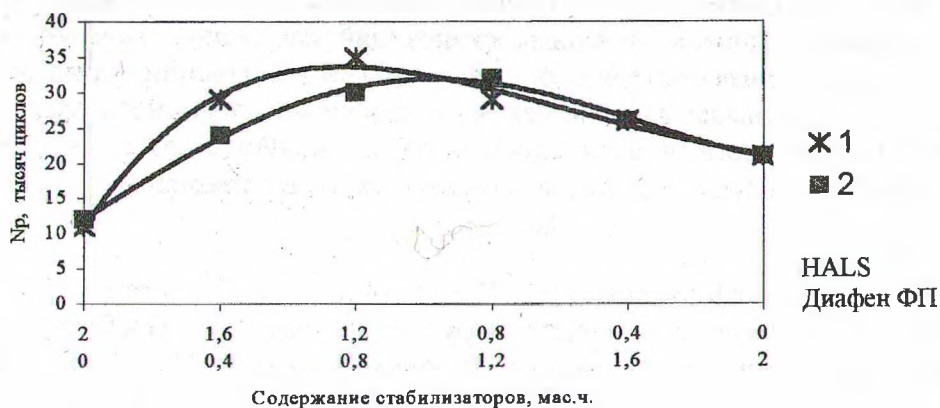


Рис. 3. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+ HALS на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК+СКМС-30АРКМ-15 при $\epsilon_{дин} = 200\%$ (1 – диафен ФП+МШ-8; 2 – диафен ФП+МШ-66)

Обе кривые имеют максимумы в области соотношений диафена ФП и HALS как 2:3 и 3:2 соответственно.

На рис. 4 представлена зависимость N_p от состава стабилизирующей системы при $\epsilon_{дин} = 100\%$ и начальной деформации образца, равной 20%.

В данном режиме нагружения подтверждается эффективность применения комбинации диафен ФП+МШ-66, которая обеспечивает вулканизатам на основе НК больший показатель N_p , чем комбинация промышленных стабилизаторов. Кривая 2 имеет четко выраженный пик: при соотношении диафен ФП+МШ-66 как 4:1. В этой точке N_p превышает N_p резин, содержащих диафен ФП+сантофлекс-13 (1:1), на 60%.

Для комбинации диафен ФП+МШ-8 (кривая 1) с увеличением содержания диафена ФП в комбинации N_p равномерно возрастает и при всех соотношениях компонентов комбинации находится примерно на уровне промышленной комбинации стабилизаторов.

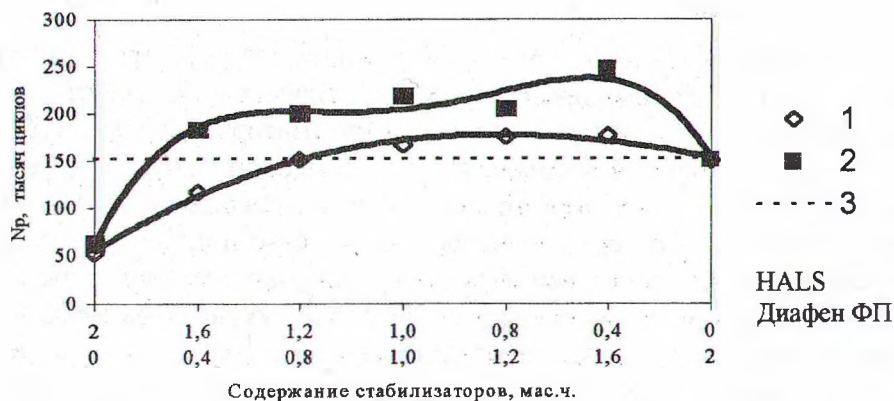


Рис. 4. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК при $\epsilon_{стат} = 20\%$, $\epsilon_{дин} = 100\%$ (1 – диафен ФП+МШ-8; 2 – диафен ФП+МШ-66; 3 – диафен ФП+сантофлекс-13)

Полученные данные свидетельствуют о возможности применения HALS для стабилизации таких сложных полимерных композиций, как резины. При этом было выявлено, что исследованные стабилизаторы, вводимые в комбинации с диафеном ФП, могут участвовать в процессе защиты резин от разрушения при многократных деформациях, повышая усталостную выносливость по сравнению с резинами, содержащими промышленные стабилизаторы класса замещенных *n*-фенилендиаминов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свобович И.Н., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С. и др. Защита шинных резин стабилизаторами класса пространственно-затрудненных аминов // Проблемы шин и резинорезинных композитов. Материалы симпозиума. — Москва, 1999. — С. 221–225.
2. Кавун С.М., Бучаченко А.Л. О закономерностях инициированной термоокислительной деструкции вулканизованных эластомеров. Выбор инициирующей системы и измерение скорости инициирования // Высокомолекул. соедин. Сер. Б. — 1967. — Т. 9. — № 10. — С. 661–665.
3. Кавун С.М. Термическая и термоокислительная деструкция сшитых эластомеров при статическом и динамическом нагружении: Дис. ... канд. хим. наук: 075. — М., 1969. — 153 с.

УДК 504.064:678

В.Т. Липик, аспирант; В.Н. Марцуль, доцент;
М.Абади, профессор (Университет Монпелье-2, Франция)

СОВМЕСТНАЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИАМИДА

The research results of joint utilisation of polyvinylchlorure and polyamide wastes are presented in the article. In the process of combustion of those polymers some substances appear and then react between themselves. As a results a quantity of a gaze wastes decrease and a toxicity of combustion products reduce. Influence of a temperature, humidity and composition of the polymers mixture on the quantity and toxicity of the combustion products is investigated.

За последние десятилетия наметился устойчивый рост производства полимерных материалов. Обладая рядом ценных качеств, полимеры заменяют во многих сферах производства и потребления такие традиционные материалы, как сталь, стекло, дерево. Вместе с тем происходит рост содержания полимерных материалов в отходах. В силу физико-химических свойств термопластичные полимерные материалы могут использоваться многократно. Но через некоторое количество циклов использования полимерный материал изменяет свои химические и структурно-механические свойства, что делает невозможным получение изделий из него из-за ухудшения механических, физических, эстетических и других эксплуатационных характеристик. В конечном итоге полимерный материал, используемый несколько раз, выводится из оборота и утилизируется при помощи термических методов или складировается. Даже экономически развитые страны не могут обеспечить полный рециклинг полимерных материалов, содержащихся в отходах. Не представляется возможным в силу экономических и технических причин подвергнуть сортировке весь поток бытовых и промышленных отходов. Поэтому значительная их часть подвергается сжиганию или пиролизу на мусоросжигательных