

оснований — в основных растворителях. Она определяется влиянием на межчастичном взаимодействии кислотно-основных функций среды.

В заключение необходимо отметить следующее. Исследования выполненные в данной работе, показали, что кислотно-основные взаимодействия являются важным фактором регулирования химико-коллоидных свойств дисперсий, поэтому разработка принципов оптимизации этих взаимодействий позволит получать дисперсии с заданными свойствами и прогнозировать активность и физико-механические свойства полимерных композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Drago R.S., Vogel G.C., Needham T.E. A Four-Parameter Equation for Predicting Enthalpe of Adduct Formation / J. Am. Chem. Soc. 1971. V.93. N 23. P.6014.
2. Обработка поверхности и надежность материалов / Под ред. Бурке Дж., Вайса Ф.М., Мир, 1985. С.67.
3. Fowkes F.M., Dwight D.W., Cole D.A. Acid-Base properties of glass surfaces / J. of Non-Crystalline Sol. 1990. V. 120. P.47—60.
4. Economou J.G., Ikonomou G.D., Vimalchad P., Donohue M.D./ ALCHÉ J. Thermodynamics of Lewis Acid-Base Mixtures. 1990. V.36. N12. P.1851—1864.
5. Kochevar V.D. The Rheology of Kaolin Dispersions in Hydrocarbon Media with Different Donor-Acceptor Properties (Colloid J. 1997. V.59. N2. P.159—163.
6. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир. 1986. 487 С.
7. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев.: Наук. Думка. 1972. 196 с.
8. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия. 1984. 567 С.

УДК 541.64:536.4

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Н. Р. ПРОКОПЧУК¹, Л. Ю. СМОЛЯК¹, Г. ХАПУГАЛЛЕ¹, И. Н. СВИБОВИЧ¹,
В. П. ПРОКОПОВИЧ², И. А. КЛИМОВЦОВА²

¹ Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.

² НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская 14, 220028 г. Минск, Беларусь.

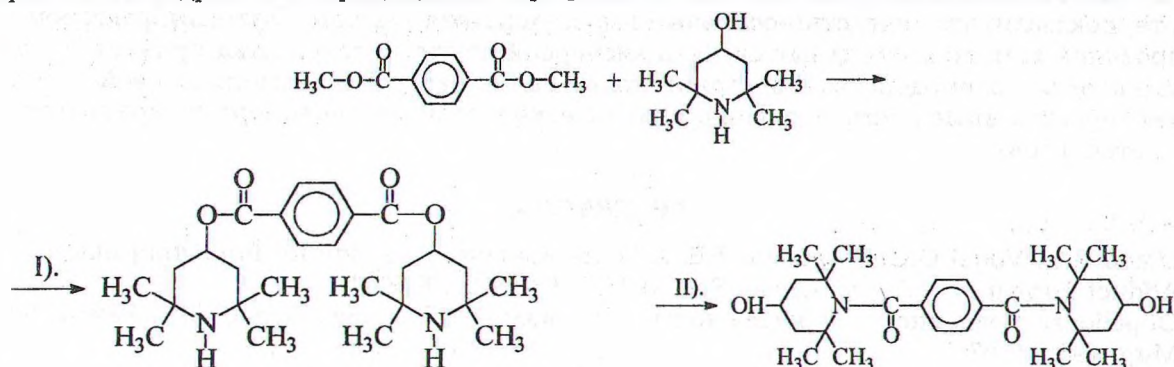
Введение. Стабилизация полимеров от действия тепла и света — важная задача химии и технологии полимерных материалов. Использование стабилизаторов позволяет значительно повысить сроки службы изделий из пластмасс, резин, волокон. В настоящее время потребности в стабилизаторах удовлетворяются за счет импорта. Разработка эффективных стабилизаторов является актуальной задачей для химической промышленности Республики Беларусь. В лаборатории стабилизации пластмасс, резин и волокон двойного подчинения: НИИ ФХП БГУ — БГТУ ведутся работы по разработке эффективных и недорогих отечественных стабилизаторов класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА).

Пространственно-затрудненные амины (ПЗА) являются перспективным классом фото- и термостабилизаторов полиолефинов, производятся и рекомендуются к использованию многими фирмами, например BASF, Hoechst, Ciba Geigy и др.

Механизм антиокислительного действия ПЗА в целом изучен [1], однако пока до конца не ясен характер зависимости эффективности стабилизатора от его химического строения.

Одним из наиболее эффективных из синтезированных нами соединений, перспективных для синтеза в промышленных условиях, является бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (ТС-8). Данное соединение уже известно в качестве стабилизатора [2,3], однако разработанные нами технологии синтеза позволяют значительно упростить и удешевить его производство. Нами был синтезирован также его изомер по брутто-формуле, соответствующий амид терефталевой кислоты.

Из 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола и диметилтерефталата были получены соединения бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (ТС-8) по реакции I) и ди(2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидил)амид терефталевой кислоты (ТС-25) по реакции II).



ТС-8 и ТС-25 представляют собой белые порошкообразные кристаллические вещества.

Постановка задачи. Целью данной работы было исследовать эффективность бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталата в качестве фотостабилизатора полиэтилена и полиамида, а также как термостабилизатора для резин, и определить зависимость эффективности ПЗА от химического строения, а именно, от характера присоединения пиперидиновой группы.

Методы испытаний. Объектами исследования были нестабилизированный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) производства ПО «Полимир» (г. Новополоцк) марки 10803-020 с ПТР 2 г./10 мин., рекомендуемой для переработки экструзией в пленку методом раздува рукава, нестабилизированный поликапроамид (ПКА) производства ПО «Химволокно» (г. Гродно) с вязкостью 2,8 и изопреновый каучук СКИ-3.

Для оценки фотостабилизирующей эффективности в ПЭНП были исследованы композиции, содержащие по 0,4 % и 0,8 % (мас.) стабилизаторов. Для сравнения был взят стабилизатор на основе α -токоферола (витамин Е), выпускаемый фирмой BASF под торговой маркой Uvinul 2003 и рекомендуемый для фотостабилизации полиэтилена.

Стабилизаторы вводили в полиэтилен на лабораторных вальцах при температуре 155—165°C. Время вальцевания 5 минут при непрерывном подрезании массы, межвалковый зазор — 0,5 мм, навеска полимера — 30 грамм.

Из полученных композиций прессовались на лабораторном прессе плёнки в виде дисков диаметром 160—200 мм и толщиной 200—400 мкм. Температура прессования 160—165°C, давление — 8 МПа, время 45 сек.

На установке «Микрофил» Гродненского ПО «Химволокно» были получены нити из нестабилизированного ПКА и содержащие по 0,3 % ТС-8.

Полученные пленки и нити подвергали облучению ртутно-кварцевой лампой ДРТ-375 (расстояние до образцов 40 см) в течении 40 и 80 часов (пленки ПЭНП), и 10, 16, 22, 28, 40 часов для ПКА-нитей, после чего определяли прочность и относительное удлинение при разрыве в соответствии с ГОСТ 14236-81, размеры образца 150×10 мм (ПЭНП). Использовалась разрывная машина РМИ-60, скорость движения захватов 100 мм/мин.

Полиамидные нити исследовались на разрывной машине УМИВ-3, скорость растяжения 5 мм/мин, расстояние между зажимами 25 мм.

По результатам испытаний определялся коэффициент сохранения прочности $K_{\sigma} = (\sigma/\sigma_0) \times 100\%$, где σ_0 и σ — прочность при разрыве образцов до и после облучения соответственно. Также определялось значение относительного удлинения при разрыве (ϵ) и коэффициент $K_{\epsilon} = (\epsilon/\epsilon_0) \times 100\%$, аналогично K_{σ} .

Из каучука получали стандартные резиновые смеси с добавлением 1 мас. ч. ТС-8 и Диафен ФП (промышленный противостаритель для резин) на 100 мас. частей каучука. Композиции готовили на вальцах Лб 320Ч160/160 при температуре 70-80°C в течении 10-12 минут, вулканизовали на гидравлическом прессе при температуре 143±1°C. Прочностные свойства измеряли по ГОСТ 270-75.

Результаты и их обсуждение. Полученные результаты механических испытаний полиэтилена представлены в табл. 1.

Из табл. 1. видно, что ТС-8 значительно эффективнее, чем ТС-25 и Uvinul 2003. Значение $K_{\epsilon} < 20\%$ соответствует остаточному удлинению материала ($\epsilon < 100\%$), образец

рвется без образования шейки, т.е. можно считать, что процессы деструкции прошли достаточно глубоко. Несколько иначе происходит изменение прочности образцов при УФ-облучения (табл. 2.).

Таблица 1. Сохранение относительного удлинения ПЭНД после УФ-облучения

Композиция	Концентрация, мас. %	K _{ср} , %	
		40 ч. облучения	80 ч. облучения
ПЭНД (без стабилизатора)	—	23,7	12,1
ПЭНД+ТС-8	0,4	67,7	39,3
	0,8	43,5	19,6
ПЭНД+ТС-25	0,4	23,7	20,5
	0,8	34,0	13,8
ПЭНД+Uvinul 2003	0,4	31,3	13,9
	0,8	47,5	17,2

Таблица 2. Сохранение прочности при разрыве ПЭНД после УФ-облучения

Композиция	Концентрация, мас. %	K _{ср} , %	
		40 ч. облучения	80 ч. облучения
ПЭНД (без стабилизатора)	—	61,4	70
ПЭНД+ТС-8	0,4	78,6	72,1
	0,8	74,3	65
ПЭНД+ТС-25	0,4	65	70
	0,8	60	67,1
ПЭНД+Uvinul 2003	0,4	62,8	70
	0,8	70	67,1

Прочность падает для всех образцов на 30-40 % и при дальнейшем облучении существенно не изменяется, а для некоторых образцов даже несколько возрастает. Это объясняется протеканием процессов сшивки, характерных для полиэтилена. В связи с этим показатель сохранения прочности не может служить точным критерием оценки эффективности фотостабилизаторов в полиэтилене. В случае с полиамидом (табл. 3.), прочность на первых стадиях УФ-облучения даже несколько возрастает, а затем резко падает для нестабилизированного образца. Полученные данные показывают, что ТС-8 является эффективным фотостабилизатором поликапроамида.

Таблица 3. Результаты фотооблучения полиамидных нитей

Время облучения, ч	Без стабилизатора		ТС-8 (0,3 %)	
	K _{ср} , %	K _{ср} , %	K _{ср} , %	K _{ср} , %
0 (исходн.)	100,0	100,0	100,0	100,0
10	92,0	75,6	88,3	85,2
16	118,0	61,1	119,0	70,5
22	75,0	36,0	113,0	52,3
28	73,0	32,5	110,0	48,4
40	42,9	23,3	83,9	38,7

Из табл. 4. видно, что ТС-8 является термостабилизатором для резин, близким по эффективности к применяемому в промышленности Диафен ФП.

Таблица 4. Физико-механические показатели резин на основе СКИ-3 после 168 часов старения при 100°С

Без стабилизатора		ТС-8		Диафен ФП	
K _{ср} , %	K _{ср} , %	K _{ср} , %	K _{ср} , %	K _{ср} , %	K _{ср} , %
62,0	75,6	69,2	86,3	71,4	86,7

Выводы. Проведенные исследования показали высокую эффективность бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталата в качестве фотостабилизатора полиэтилена и поликапроамида. Сравнение его с ди(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)амидом терефталевой кислоты позволяет сделать вывод об определяющем влиянии типа присоединения ПЗА-группы в молекуле стабилизатора на его эффективность. Так как механизм действия ПЗА состоит в образовании стабильного нитрокислородного радикала >N—O •, то можно предположить, что образующийся из ТС-8 бирадикал более активен, как антиоксидант, чем простейший N-окси радикал, образующийся при окислении ТС-25. Возможно, также, что

структура ТС-25 препятствует свободному образованию нитроксильного радикала (требуется разрыв связи N—C), в отличие от ТС-8 (связь N—H).

Полученные данные о влиянии типа присоединения 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновой группы на эффективность ПЗА-фотостабилизатора можно использовать при синтезе соединений данного класса с заданной высокой эффективностью.

Следует отметить, что ТС-8 исследован в качестве термостабилизаторов полиолефинов, полиамида, а также является антиоксидантом резин на основе СКИ-3, что позволяет рекомендовать его к промышленному производству в качестве универсального антиоксиданта полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров.—М.: Наука.—1982.—360 с.
2. Прокопчук Н.Р., Смоляк Л.Ю., Хапугалле Г., Свибович И.Н., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Новые стабилизаторы полимерных материалов // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (XVI, 1998); Рефераты докладов. №2. Т.2.—М., 1998.— С.449.
3. Iguchi Kunitoshi (Chemipro Kasci K.K.) Preparation of 4-piperidinol ester derivatives as polymer degradation inhibitors // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01, 311, 065 [89, 311, 065] (C1 C07D211/46), 15 Dec. 1989, Appl. 88/137, 386, 06 Jun. 1988, pp.7.

A compound belonging to the group of structurally hindered amines (HA) was synthesized with the help of new technologies and investigated as a photostabilizer of Polyethylene and Polycapromide. A higher efficiency of bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)terephthalate compared to industrial stabilizers is demonstrated.

УДК 678.048:620.197

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЗАРОЖДЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ АТМОСФЕРЫ

Н. А. ПАШИНСКАЯ, Т. И. АЛЕКСАНДРОВА, Л. М. ГУРИНОВИЧ

Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАНБ, ул. Кирова 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь.

Введение. Долговечность полимерных композиционных материалов (ПКМ) в условиях воздействия агрессивных факторов атмосферы определяется стабильностью механических свойств материала. Существенный вклад в процесс разрушения ПКМ вносят внутренние напряжения (ВН). ВН в композитах имеют различную природу и возникают в различных местах. Местами концентраций напряжений могут быть химические связи и границы надмолекулярных образований, границы раздела фаз полимер-наполнитель, дефекты структуры.

Постановка задачи. Целью данной работы было исследование кинетики зарождения и релаксации напряжений при воздействии УФ облучения на кристаллизующийся (полиэтилен низкой и высокой плотности ПЭНП и ПЭВП) и аморфный (эпоксидный компаунд ЭК) материалы.

Методы испытаний. Объектами исследования служили пленки из ПЭНП, полученные экструзионным способом (ГОСТ 10354-82) и пленки из ПЭВП, сформированные методом горячего прессования при температурах 493, 523, 553, 573 К и давлении 5 МПа, толщиной 140 мкм, а также покрытия из порошкообразного ЭК марки ПЭП-971. Наполнителями для ЭК служили мелкодисперсные порошки — стеклянный (СП), кварцевый (КП) и аэросил (АП). Модификаторами наполнителей служили полиметилсилоксан (ПМС-200) и кремний-органический лак марки К-56, пленкообразующим которого является полиметилфенилсилоксан. В качестве разбавителя ПМС и лака К-56 использовали толуол. Поверхность крем-