

- и резине IRC'94 (Москва, 1994). М.: НИИШП, 1994. Т. 2. С. 80–87.
4. *Бартев Г.М.* Структура и релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1979. – 288 с.
 5. *Петруши В.Ф., Погочи В.А.* // Порошк. металлургия. 1984. № 2. С. 20–23.
 6. *Власова М.В., Нолазей Н.Г.* // Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1979. Т. 15. № 7. С. 1303–1304.
 7. Пат. 2129132 РФ: МКИ С 08 L 9/02, С 08 К 13/02 (Б.И. 1999. № 11).

Поступила в редакцию 7.07.99.

НОВЫЕ ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ АМИННОГО ТИПА

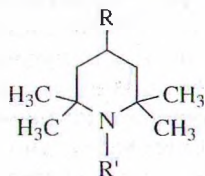
Свибович И.Н., Прокончук Н.Р., Кудинова Г.Д., Шашок Ж.С. (Белорусский государственный технологический университет, Минск)

В настоящее время остро стоит проблема замены широко используемого в резиновой промышленности противостарителя комплексного действия диафена ФП на более доступные противостарители.

В данной работе исследовано влияние новых противостарителей аминного типа (МШ-8, МШ-27А, МШ-47, МШ-471, МШ-55 и ППК-3) на технологические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства вулканизатов. Изучено также защитное действие некоторых комбинаций новых противостарителей с диафеном ФП. Эффективность всех продуктов сравнивали с эффективностью диафена ФП.

Эти противостарители были синтезированы в НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета. При их получении использовано более простое технологическое оборудование, значительно меньшие количества реагентов и растворителей, снижены энергетические затраты на производство, что уменьшает их стоимость по сравнению с диафеном ФП [1].

Исследованные противостарители относятся к классу пространственно-затрудненных аминов (ПЗА), в молекулах которых присутствует остаток 2,2,6,6-тетраметилпиперидина [2–5].



Это новый высокоэффективный класс стабилизаторов, который найдет в ближайшее время ши-

рокое применение для стабилизации основных крупнотоннажных полимеров.

При исследовании были использованы стандартные резиновые смеси на основе промышленного НК с серной вулканизирующей системой. Резиновые смеси изготавливали в лабораторных условиях на вальцах. Вулканизацию смесей проводили на гидравлическом вулканизационном прессе с электрообогревом плит по оптимальному режиму.

Технологичность исследуемых резиновых смесей определяли визуально. Было выявлено, что исследуемые противостарители не влияют на технологические свойства резиновых смесей. Режим приготовления резиновых смесей, включающих новые противостарители, общая продолжительность цикла их обработки на вальцах и температура смешения такие же, как для резиновых смесей с диафеном ФП. Кроме того, установлено, что новые противостарители так же, как и диафен ФП, не влияют на процесс вулканизации. При вулканизации смеси хорошо растекаются по прессформам, что важно при вулканизации изделий. Удельное давление прессования, температура и время достижения оптимума вулканизации для смесей с новыми противостарителями и диафеном ФП аналогичны, что позволяет вулканизовать смеси по одному и тому же оптимальному режиму.

Таблица 1. Влияние природы противостарителя на коэффициенты сохранения прочности (K_f) и относительного удлинения (K_E) резины после теплового старения (воздух, 100 °С, 216 ч)

| Противостаритель (2 мас.ч.) | K_f | K_E |
|-----------------------------|-------|-------|
| Без противостарителя | 0,53 | 0,79 |
| Диафен ФП | 0,62 | 0,86 |
| МШ-11 | 1,20 | 0,89 |
| МШ-27А | 1,20 | 0,90 |
| ППК-3 | 0,45 | 0,77 |

Таблица 2. Влияние содержания противостарителя на коэффициенты сохранения прочности (K_f) и относительного удлинения (K_E) резины после теплового старения (воздух, 100 °С, 216 ч)

| Противостаритель | Содержание, мас.ч. | K_f | K_E |
|----------------------|--------------------|-------|-------|
| Без противостарителя | – | 0,53 | 0,79 |
| Диафен ФП | 1 | 0,58 | 0,83 |
| | 2 | 0,62 | 0,86 |
| МШ-47 | 1 | 0,61 | 0,90 |
| | 2 | 1,00 | 0,76 |
| МШ-471 | 1 | 0,68 | 0,83 |
| | 2 | 0,60 | 0,81 |
| МШ-55 | 1 | 0,96 | 0,91 |
| | 2 | 0,89 | 0,87 |

Таблица 3. Усталостная выносливость резин на основе НК с различными противостарителями

| Противостаритель (2,0 мас.ч.) | Усталостная выносливость, тыс. циклов |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| Без противостарителя | 12,0 |
| Диафен ФП | 24,0 |
| МШ-8 | 14,0 |
| МШ-27А | 15,7 |
| МШ-47 | 15,0 |
| МШ-471 | 11,0 |
| МШ-55 | 12,3 |
| ППК-3 | 12,0 |

Таблица 4. Влияние соотношения противостарителей на коэффициенты сохранения прочности (K_f) и относительного удлинения (K_ϵ) резины после теплового старения (воздух, 100 °С, 216 ч)

| Комбинация противостарителей | Соотношение противостарителей | K_f | K_ϵ |
|------------------------------|-------------------------------|-------|--------------|
| Диафен ФП + МШ-8 | 1 : 4 | 0,79 | 0,93 |
| | 2 : 3 | 0,46 | 0,83 |
| | 3 : 2 | 0,42 | 0,77 |
| | 4 : 1 | 0,33 | 0,78 |
| Диафен ФП + МШ-27А | 1 : 4 | 0,93 | 0,86 |
| | 2 : 3 | 0,86 | 0,90 |
| | 3 : 2 | 0,63 | 0,88 |
| | 4 : 1 | 0,56 | 0,82 |

По изменению физико-механических показателей резин при термоокислении (100 °С, 216 ч, воздух) было установлено, что защитное действие новых противостарителей зависит от их химического строения (табл. 1, 2). МШ-11 и МШ-27А вызывают, по-видимому, дополнительное структурообразование под действием тепла, сопровождающееся повышением прочности резин и снижением относительного удлинения. Последнее приводит к нежелательному увеличению жесткости материала. МШ-8, МШ-55 и ТФК-2 ингибируют процесс термоокисления и по ингибирующему действию превосходят диафен ФП.

Исследовано влияние количества противостарителя на защитное действие при тепловом старении (см. табл. 2). Показано, что существует некоторое оптимальное количество, выше или ниже которого защитное действие противостарителей ослабляется. Так, ингибирующее действие МШ-8 при термоокислении резин практически не зависит от его количества, МШ-55 и МШ-471 наиболее эффективны в количествах 1,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, а МШ-47 – в количестве 2,0 мас.ч.

В сравнении с диафеном ФП противостарители МШ-8, МШ-55 и МШ-471 в количестве 1,0 мас.ч. более эффективны при термоокислении резин. МШ-47 (1,0 мас.ч.) по эффективности защитного действия находится практически на одном уровне с диафеном ФП (при той же дозировке). При дозировке 2,0 мас.ч. МШ-8, МШ-55 и МШ-47 эффективнее диафена ФП, МШ-471 несколько уступает ему.

По усталостной выносливости (250 циклов/мин в отсутствие статической составляющей) резины со всеми синтезированными противостарителями уступают резинам с диафеном ФП (табл. 3). Поскольку диафен ФП является одним из наиболее эффективных противоутомителей [6], имело смысл исследовать новые противостарители в комбинации с ним с целью повышения усталостной выносливости резин.

Учитывая сложность синтеза новых противостарителей и их стоимость, для дальнейших исследований в комбинации с диафеном ФП были выбраны МШ-8 и МШ-27А. Были изготовлены резины с суммарным содержанием противостарителей 2,0 мас.ч. Соотношение диафена ФП и нового противостарителя составляло 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1 (0,4:1,4; 0,8:1,2; 1,2:0,8 и 1,6:0,4 мас.ч., соответственно).

Было установлено, что при увеличении содержания диафена ФП эффективность защитного действия комбинаций при тепловом старении снижается (табл. 4), оставаясь выше, чем для диафена ФП, взятого в количестве 2,0 мас.ч., но ниже, чем для чистого противостарителя (в той же дозировке) (см. табл. 1).

Анализ результатов исследований усталостной выносливости резин проводили, строя графики зависимости бинарный состав – свойство.

Усталостная выносливость резин, содержащих диафен ФП + МШ-8, монотонно возрастает с увеличением содержания диафена ФП (рис. 1). Таким образом, в этом случае эффективность МШ-8 по показателю усталостной выносливости может быть увеличена небольшими добавками диафена ФП. Следовательно, для повышения либо теплостойкости, либо усталостной выносливости резин можно варьировать соотношение компонентов в данной комбинации противостарителей в пределах их суммарного содержания, равного 2,0 мас.ч.

Усталостная выносливость резин, содержащих диафен ФП + МШ-27А в области их соотношений от 1:4 до 4:1 выше, чем в случае резины, содержащей только диафен ФП в количестве, равном суммарному содержанию комбинации (2,0 мас.ч.) (рис. 2). В данном случае можно говорить о синергическом эффекте по показателю усталостной выносливости. Следовательно, для повышения усталостной выносливости резин противостари-

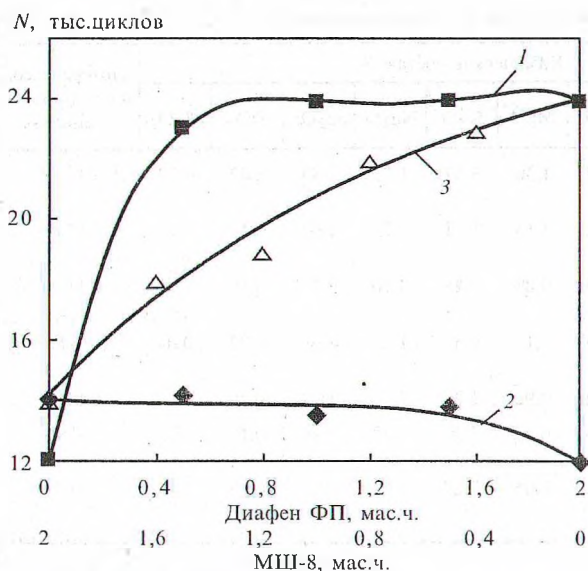


Рис. 1. Зависимость усталостной выносливости резины, содержащих диафен ФП (1), МШ-8 (2) и их комбинацию (3), от содержания противостарителей и их соотношения в комбинации.

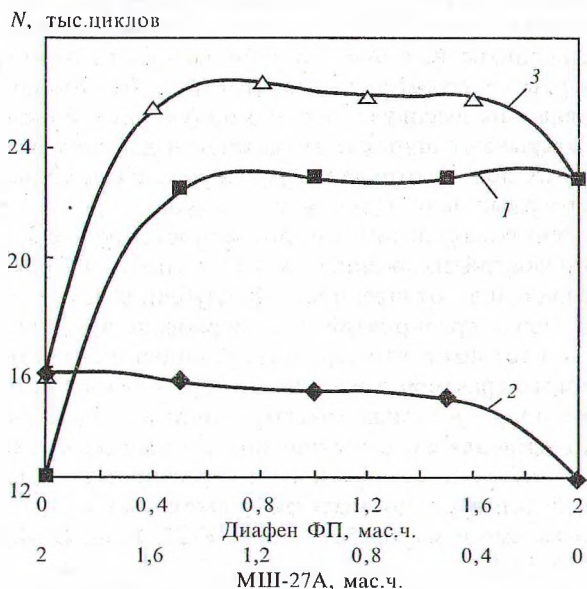


Рис. 2. Зависимость усталостной выносливости резины, содержащих диафен ФП (1), МШ-27А (2) и их комбинацию (3) от содержания противостарителей и их соотношения в композиции.

тель МШ-27А рекомендуется использовать в комбинации с диафеном ФП.

Таким образом, установлено, что синтезированные противостарители аминного типа (МШ-8, МШ-55 и МШ-56) более эффективно защищают резины от теплового старения по сравнению с диафеном ФП и могут быть рекомендованы для применения в рецептуре резиновых смесей для изделий, эксплуатируемых в условиях повышенных

температур. Для повышения усталостной выносливости резин противостарители МШ-8 и МШ-27А целесообразно использовать в комбинации с диафеном ФП. При этом наблюдается повышение термостойкости по сравнению с резинами, содержащими индивидуальный диафен ФП.

Показано, что изучение действия синтезированных противостарителей аминного типа и их комбинаций с широко применяемыми в промышленности стабилизаторами имеет большое практическое значение. Появляется возможность частичной или полной замены дефицитных и закупаемых за рубежом добавок на отечественные.

Библиографический список

1. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д. и др. // Тр. БГТУ. Хим. и хим. технол. 1998. Вып. 6. С. 29–33.
2. Пат. 5096948 США: МКИ⁵ С 08 К 5/34.
3. А.с. 254186 ЧССР: МКИ⁴ С 08 К 5/34.
4. Gray R. L. // Plast. Eng. 1991. V. 47. N 6. P. 21–23.
5. Bigger S.W., Scheirs J., Delatycki O. // Macromol. Chem. Macromol. Symp. 1993. V. 70. P. 445–454.
6. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. М.: Химия, 1971. – 608 с.

Поступила в редакцию 8.06.99.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ ЯКУТСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Слепцова М.И., Петрова Н.Н., Попова А.Ф. (Институт неметаллических материалов СО РАН, Якутск)

Применение синтетических и природных цеолитов в резиновых смесях на основе каучуков общего и специального назначения позволяет решить многие технологические проблемы производства эластомерных материалов с заданными свойствами.

Цеолиты [1, 2] в зависимости от их состава и структуры применяют в качестве активаторов вулканизации [3], а также носителей ускорителей и вулканизирующих агентов, которые не могут быть использованы по стандартным технологиям из-за токсичности или агрегатного состояния [4]. Цеолиты обеспечивают защиту резиновых смесей от подвулканизации в условиях высокоскоростного и высокотемпературного процесса смешения; в качестве ингибиторов термоокислительных процессов увеличивают долговечность резин; их используют и как наполнители, улучшающие эксплуатационные характеристики резин.