

падение ΔE_d в результате предварительного теплового старения лопаток, тем эффективнее термостабилизатор. По эффективности ПЗА располагаются в ряд ТС-66 > ТС-8 > Химасорб 944, т.к. в этом ряду возрастает устойчивость нитроксильных радикалов. В низковязких расплавах ПА-6 фрагмент ортофталевой кислоты (ТС-66), соединяющий пиперидиновые циклы, в наибольшей мере позволяет пространственно сблизиться двум парамагнитным центрам и образовать комплекс $>N-O \cdots O-N<$, который дополнительно повышает стабильность нитроксильных радикалов, а следовательно, эффективность ПЗА.

Смеси ПЗА с ароматическими аминами (Диафеном ФП и Н-1) более эффективны, чем индивидуальный ТС-8. Наблюдаемый синергизм можно объяснить тем, что один компонент системы обрывает кинетические цепи по реакции $ROO\cdot + InH \rightarrow ROOH + In\cdot$, а другой разрушает образующиеся гидроперекиси по реакции $ROOH + InH \rightarrow ROO\cdot + H_2O + In\cdot$ или $ROOH + In\cdot \rightarrow RO\cdot + InOH$, тем самым ингибируя процесс термоокислительной деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров.-Л.: Химия, 1990.
2. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение.-М.: Химия, 1973.
3. Родионов В.А., Розанцев Э.Г. Долгоживущие радикалы.-М.:Наука, 1972.

УДК 678.4.046/047

И.Н.Свибович, Н.Р. Прокопчук,
Ж.С. Шашок, С.А. Гугович
(БГТУ, г.Минск),
В.П. Прокопович, И.А. Климовцова
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВЫХ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ СТАБИЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НК

В настоящее время в Республике Беларусь отсутствует собственное производство стабилизаторов для резиновой промышленности и применяются стабилизаторы только импортного производства (Россия, Чехия, Украина, Германия). Следовательно, для удовлетворения нужд промышлен-

ности в химикатах данного назначения требуются значительные затраты валютных средств.

В НИИ физико-химических проблем БГУ синтезированы соединения класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА), которые были заявлены как стабилизаторы полимеров [1]. Синтез новых стабилизаторов осуществлялся с использованием аммиака, ацетона и отходов производства диметилтерефталата (ПО «Химволокно», г. Могилев) и метилметакрилата (ПО «Полимир», г. Новополоцк). При их получении было использовано более простое технологическое оборудование, значительно меньшее количество реагентов и растворителей, снижены энергетические затраты на производство, что, в свою очередь, снижает их стоимость по сравнению с импортными стабилизаторами.

Нами была проверена эффективность новых стабилизаторов МШ-27А и МШ-55, а также их комбинаций с диафеном ФП, широко применяющимся в резиновой промышленности на сегодняшний день, в процессе термоокислительной деструкции стандартных резин на основе промышленного НК. Стабилизатор в индивидуальном виде или комбинация вводилась в количестве 2,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Исследования проводились двумя независимыми методами. С помощью стандартных методик были определены физико-механические показатели резин до и после термоокисления (100°C, 216 часов, воздух) и рассчитаны коэффициенты сохранения прочности и относительного удлинения. Кроме того, на калориметре Du Pont 2100 с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) [2] были определены энергетические изменения в резине при термоокислении (сканирование проводилось в температурном интервале от 20 до 500°C со скоростью нагрева 5°/мин) и рассчитано количество тепла, выделившегося при деструкции макромолекул каучука.

В таблице представлены данные, полученные методом DSC. Температура $T_{н.ок.}$ соответствует температуре начала интенсивного окисления макромолекул каучука, значения Q_d соответствуют количеству тепла (Дж/г), выделившегося при деструкции макромолекул каучука.

По данным DSC, критериями эффективности термостабилизаторов резин могут служить $T_{н.ок.}$ и Q_d . Чем эффективнее термостабилизатор, тем выше должно быть значение $T_{н.ок.}$ и ниже Q_d . Анализ данных таблицы показывает, что введение МШ-55 в количестве 2,0 мас.ч. повышает $T_{н.ок.}$ с 308°C (для нестабилизированной резины) до 313,2°C и понижает Q_d с 728,2 Дж/г (для нестабилизированной) до 721,6 Дж/г, в то время как введение МШ-27А в том же количестве повышает $T_{н.ок.}$ до 319,9°C и понижает Q_d до 556,1 Дж/г. Таким образом, по данным DSC, МШ-27А более эффективно

защищает резины по сравнению с МШ-55. Этот же вывод следует из данных о сохранении механических свойств резин в процессе старения.

Таблица

Влияние природы стабилизирующей системы на эффективность защиты резин в процессе термоокисления

№	Тип стабилизатора	$T_{н.ок.}, ^\circ C$	$Q_d, Дж/г$	K_f	K_e
1	Без стабилизатора	308,04	728,2	0,53	0,79
2	МШ-55	311,16	721,6	0,68	0,86
3	Диафен ФП+МШ-55 (1:4)	323,11	529,6	0,25	0,70
4	Диафен ФП+МШ-55 (2:3)	323,16	503,1	0,51	0,77
5	Диафен ФП+МШ-55 (3:2)	320,96	542,8	0,26	0,62
6	Диафен ФП+МШ-55 (4:1)	329,97	384,0	0,66	0,82
7	МШ-27А	319,87	556,1	1,2	0,9
8	Диафен ФП+МШ-27А (1:4)	310,07	662,0	0,93	0,86
9	Диафен ФП+МШ-27А (2:3)	320,69	516,4	0,86	0,90
10	Диафен ФП+МШ-27А (3:2)	312,84	648,8	0,63	0,88
11	Диафен ФП+МШ-27А (4:1)	314,94	681,9	0,56	0,82

Данные, полученные методом DSC и методом измерения физико-механических показателей, по ряду позиций согласуются. Однако наблюдаются и различия.

По данным DSC, комбинации новых стабилизаторов с диафеном ФП более эффективны при защите резин от термоокисления по сравнению со стабилизаторами, введенными в индивидуальном виде. Но, согласно значениям K_f и K_e , следует обратный вывод: комбинации противостарителей менее эффективны. Это объясняется тем, что в основе использованных методов исследования лежат разные физико-химические процессы. Так, при введении МШ-27А в количестве 2,0 мас.ч. после старения наблюдается повышение прочности при разрыве ($K_f > 1$). С одной стороны, это может свидетельствовать об эффективности стабилизатора, а с другой стороны, повышение прочности может происходить за счет дополнительной сшивки при деструкции макромолекул каучука [3]. Дополнительная сшивка так же,

как и деструкция, сопровождается выделением теплоты, поэтому значение Q_d растёт, что говорит о недостаточной эффективности стабилизатора. Поэтому, на наш взгляд, данные, полученные методом DSC, более достоверно описывают процессы, происходящие при термоокислении резины, и позволяют более точно оценить эффективность стабилизации.

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что комбинации новых стабилизаторов класса ПЗА с диафеном ФП более эффективно защищают резины в процессе термоокисления по сравнению с индивидуально введенными стабилизаторами. Однако этот вывод требует дополнительного обоснования результатов другими независимыми методами исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов. Обзорн. информ. Сер. «Химикаты для полимерных материалов».-М.: НИИТЭХИМ, 1983.
- 2 Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров.-Л.: Химия, 1990.
3. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров.-М.: Химия, 1981.

УДК 678.042

В.В. Яценко, Е.Ю. Усачева
(БГТУ, г. Мянск)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА СТОЙКОСТЬ ПЛЕНКИ К СТАРЕНИЮ

Эффективность применения в растениеводстве полимерных пленок в значительной мере определяется их оптическими свойствами. Спектральный состав излучения влияет на сроки развития и урожайность сельскохозяйственных культур. Известно, что УФ-излучение и особенно эритемное УФ-излучение (280-320 нм) тормозят рост растений и снижают их продуктивность [1, 2].

Перспективным и новым подходом к регулированию спектрального состава излучения с целью повышения эффективности его использования в теплицах является применение полимерных пленок, активированных люминофорами [3, 4]. Такие пленки поглощают вредное для растений УФ-излучение и преобразует его в фотосинтетически активную радиацию (ФАР) (380 – 710 нм). Однако описанные пленки имеют недостаточно вы-