

+ 678
С24

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 678.4.046 / 048

СВИБОВИЧ

Ирина Николаевна

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Минск 2001

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете (БГТУ)

Научный руководитель доктор химических наук,
профессор Прокопчук Н.Р.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Песецкий С.С.;

доктор химических наук,
профессор Круль Л.П.

Оппонирующая организация ОАО
«Беларусьрезинотехника»

Защита состоится 12 июня 2001 г. в 12 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 в Белорусском государственном технологическом университете, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. 227-73-50.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета

Автореферат разослан «11» 05 2001 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
кандидат технических наук



О.Я. Толкач

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Введение в эластомерные композиции стабилизаторов, ингибирующих процессы деструкции макромолекул каучуков при различных видах воздействия, является обязательной технологической операцией, проводимой для замедления старения резин, а, следовательно, повышения сроков эксплуатации изделий из них.

Применение классического вида рецептур с использованием известных в течение нескольких десятилетий компонентов не может удовлетворить современные требования к резиновым изделиям. В связи с этим разработка новых стабилизирующих систем является актуальной.

В Республике Беларусь отсутствует собственное производство стабилизаторов полимерных материалов. В настоящее время в резиновой промышленности по-прежнему широко применяются N,N' -замещенные *n*-фенилендиаминов, на закупку которых используются валютные средства. В сложившихся экономических условиях в Республике большое внимание уделяется проблеме импортозамещения. Кроме того, до сих пор используемые в промышленности диамины характеризуются высокой летучестью и вымываемостью.

Налаженное отечественное промышленное производство стабилизаторов резин позволит предприятиям резиновой промышленности уменьшить зависимость от зарубежных поставщиков ингредиентов, а также снизить расход валютных средств на закупку сырья.

В лаборатории двойного подчинения НИИ ФХП БГУ – БГТУ, занимающейся стабилизацией пластмасс, резин и волокон, разработан синтез стабилизаторов класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) с использованием доступного сырья (аммиака, ацетона, диметилтерефталата, диметилортофталата и др.). В связи с этим представлялось целесообразным изучить синтезируемые в Республике Беларусь стабилизаторы полимеров в качестве противостарителей резин.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа выполнялась в рамках государственной программы фундаментальных исследований «Полимер» (1996-2000 г.г.) в разделе «Развитие принципов рецептуростроения полимерных материалов технического назначения на основе эластомеров и пластмасс с улучшенными эксплуатационными свойствами» (распоряжение Президиума НАНБ № 190 от 02.12.96); а также в соответствии с темами: «Разработать технологию и освоить опытное производство отечественных стабилизаторов пластмасс и резин» (№ гос.регистрации 19984106, 1998 – 2000 г.г.) по заданию Комитета по науке и технологиям РБ (приказ № 147 от 14.08.98 г.) совместно с концерном «Белнефтехим» и НИИ ФХП БГУ, «Комплексное исследование новых модификаторов шинных резин» (№ гос. регистрации 19974498, 1997 – 1999 г.г.), «Исследование возможности применения пространственно-затрудненных аминов в качестве импортозамещающих стабилизаторов в технологии переработки эластомеров» (№ гос. регистрации 20001516, 2000 г.)

250ар

Цель и задачи исследования. Целью представляемой работы является разработка стабилизирующих систем на основе ПЗА, обеспечивающих увеличение сроков эксплуатации резиновых изделий.

Для достижения поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

1. Определить технологические свойства вводимых добавок (температуры плавления и разложения, вымываемость, летучесть, совместимость с эластомерной матрицей), а также их влияние на кинетику вулканизации резин.
2. Разработать оптимальные составы стабилизирующих систем для защиты резин от различных видов старения.
3. Обосновать теоретически и экспериментально эффективность новых стабилизаторов и их комбинаций с промышленными в процессах теплового, фото- и озонного старения, а также при многократных деформациях резин.
4. Провести независимые испытания на РУП БШК «Белшина» (г. Бобруйск), ГУП НИИ СК им. ак. С.В. Лебедева (г. С.-Петербург); выдать рекомендации по ассортименту ПЗА для резиновой промышленности РБ с целью организации их производства.

Объекты и предметы исследования. Объектами исследований явились стандартные и наполненные резиновые смеси и вулканизаты на основе цис-изопреновых каучуков (НК и СКИ-3), маслонеполненного бутадиен-метилстирольного (СКМС-30АРКМ-15), бутадиенового (СКД) каучуков, стабилизированные пространственно-затрудненными аминами и их комбинациями с промышленным стабилизатором класса *n*-фенилендиаминов диафеном ФП.

Предметом исследований явилось изменение физико-химических параметров и механических свойств резин в зависимости от природы и интенсивности воздействующих факторов (температуры, кислорода, озона, УФ-излучения, многократных деформаций).

Методология и методы проведенного исследования. Для оценки эффективности предлагаемых стабилизирующих систем и исследования изменения свойств резин под воздействием важнейших эксплуатационных факторов применялись следующие методы: окисление каучука на стационарной окислительной установке; определение механических свойств вулканизатов до и после старения; определение усталостной выносливости резин; дифференциальная сканирующая калориметрия; дериватография; разрушение в температурно-силовом поле; рентгенофазовый анализ (РФА); ИК-спектроскопия МНПВО и др.

Научная новизна и значимость полученных результатов. Впервые систематически изучено влияние соединений класса пространственно-затрудненных аминов на процессы старения резин. С помощью комплекса современных надежных методов ускоренных испытаний произведен отбор стабилизирующих добавок и дано объяснение их повышенной эффективности при различных видах старения резин.

Показано, что введение стабилизаторов класса ПЗА не оказывает влияния на процесс вулканизации резиновых смесей, что является важным с точки зрения технологии резинового производства.

Разработаны составы стабилизирующих композиций, содержащих ПЗА и диафен ФП, обеспечивающие повышенную усталостную выносливость вулканизатов. Даны объяснения установленного явления, основанные на различиях в скоростях диффузии компонентов к вершинам растущих при динамическом нагружении микротрещин.

Подтвержден выбор эффективных стабилизирующих систем, содержащих ПЗА, с помощью исследования их поведения в температурно-силовых полях (при определении значений долговечности резин).

Впервые для наполненных вулканизатов на основе промышленных рецептур методом ИКС МНПВО произведено сравнение эффективности стабилизирующих систем, содержащих ПЗА, по количеству накапливаемых на поверхности резины диكتонов – продуктов деструкции макромолекул изопреновых каучуков.

Практическая значимость. Проведенные независимые испытания разработанных в диссертационной работе наиболее эффективных стабилизирующих систем на РУП БШК «Белшина» (г. Бобруйск) и ГУП НИИ СК им. С.В. Лебедева (г. С.-Петербург) показали перспективность их применения в промышленных масштабах, т.к. они обеспечивают вулканизатам повышенную усталостную выносливость при многократных деформациях по сравнению с промышленными комбинациями стабилизаторов при сохранении или повышении стойкости к тепловому старению. Снижается токсичность применяемых в резиновой промышленности стабилизирующих систем. Кроме того, замена импортных ингредиентов отечественными способствует снижению зависимости от импортера, экономии валютных средств на предприятиях резиновой промышленности.

Выданные рекомендации по ассортименту ПЗА для резиновой промышленности РБ использованы при проектировании опытной установки, монтаж которой планируется на ПО «Полимир» (г. Новополоцк).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Установленные технологические преимущества стабилизаторов класса ПЗА: низкая летучесть и вымываемость, лучшая совместимость с эластомерной матрицей.

2. Неизменность параметров вулканизации резиновых смесей при применении ПЗА.

3. Разработанная методика с применением ИКС МНПВО для оценки эффективности стабилизирующих систем для вулканизатов на основе промышленных рецептур, содержащих изопреновые каучуки.

4. Повышенная эффективность стабилизирующих систем, содержащих соединения классов *n*-фенилендиаминов и ПЗА, и предлагаемый механизм их действия при защите резин от утомления при многократных деформациях.

5. Оптимальные составы стабилизирующих систем, содержащих соединения пониженной токсичности и обеспечивающих вулканизатам повышенную термоокислительную стабильность при сохранении усталостных свойств на уровне вулканизатов с промышленными стабилизаторами, либо повышенную усталостную выносливость.

6. Комплексная защита резин и возможные механизмы действия разработанных стабилизирующих систем при различных видах старения.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, подборе методик для исследования, планировании эксперимента и его проведении, анализе полученных результатов, подготовке научных публикаций и докладов, планировании исследований на БШК «Белшина» и проводил авторский надзор за ходом испытаний.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты проведенных исследований доложены и обсуждены на научно-технических конференциях БГТУ (1997 – 1999 г.г.); на Четвертой республиканской научной конференции студентов и аспирантов «НИРСиА-98», (1998 г., г. Гродно); на МНТК «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (г. Минск, 1998 г.); на Шестой и Седьмой научно-практических конференциях резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности» (г. Москва, 1999 г., 2000 г.); на симпозиуме «Проблемы шин и резинкордных композитов. Десятый юбилейный симпозиум» (г. Москва, 1999 г.); на МНТК «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности» (г. Минск, 1999 г.); на МНТК «Полимерные композиты - 2000» (г. Гомель, 2000 г.); на XXXVI семинаре «Актуальные проблемы прочности» по теме «Физика процессов деформации и разрушения и прогнозирование механического поведения материалов» (г. Витебск, 2000 г.); на IX Конференции по деструкции и стабилизации полимеров (г. Москва, 2001 г.)

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты исследований изложены в 23 научных работах, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах, 7 статьях в сборниках трудов международных конференций, 3 статьях в сборниках трудов БГТУ, 10 тезисах докладов. Подана заявка на патент РБ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 200 страницах, содержит 41 рисунок на 33 страницах, 29 таблиц на 28 страницах, 7 приложений на 70 страницах, 160 литературных источников на 12 страницах.

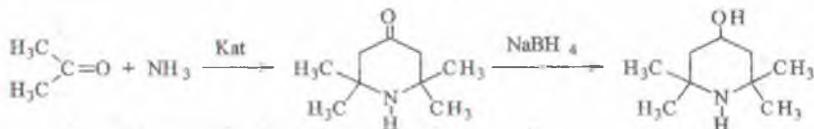
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена описанию современных представлений о проблеме деструкции резин. Рассмотрены закономерности термоокислительной, фотодеструкции, озонного растрескивания, усталостного разрушения. Рассмотрены основные классы промышленных стабилизаторов, действующих по свободно-радикальному механизму (производные *n*-фенилендиаминов и пространственно-затрудненные фенолы), их достоинства, недостатки. На основании литературных данных проанализированы современные направления в области создания эффективных стабилизирующих систем для резин. Подробно рассматривается механизм действия пространственно-затрудненных аминов. Приводится каталитический

цикл превращения нитроксильных радикалов (НР), образующихся в процессе стабилизации полимеров ПЗА. В ходе каталитического цикла НР вступает в реакции с макрорадикалами R^\bullet и регенерируется по реакции с макрорадикалами ROO^\bullet . Приведены схемы механизма регенерации НР. Показано, что литературные сведения о поведении ПЗА в эластомерных матрицах очень ограничены, систематических исследований в этой области не проводилось.

Во второй главе описаны объекты исследования: каучуки общего назначения НК, СКИ-3, СКД, СКМС-30АРКМ-15, а также рецептуры стандартных и серийных шинных резиновых смесей для изготовления беговой части протектора, каркаса и боковины на основе указанных каучуков; соединения класса ПЗА, их строение, физические константы. Для сравнения были использованы промышленные стабилизаторы резин класса *n*-фенилендиаминов (диафен ФП, сантофлекс-13) и стабилизатор класса ПЗА для полиолефинов - Chimassorb 944.

Описаны отличия разработанной в лаборатории двойного подчинения НИИ ФХП БГУ-БГТУ технологии синтеза веществ класса ПЗА от описанных в литературе. Первой стадией является синтез 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона из аммиака и ацетона. Реакция проводится в водной среде без нагревания в присутствии кислот Льюиса с выходом целевого продукта 60-70 %. На второй стадии проводится восстановление 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона боргидридом натрия до 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола безавтоклавным методом в водно-щелочной среде:



Третья стадия синтеза - реакции 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола с различными карбоновыми кислотами и их эфирами, в результате которых получают ПЗА различной структуры. Исследования были ориентированы на использование доступных недорогих реагентов, позволяющих получать конкурентоспособные стабилизаторы. Наиболее эффективными из синтезированных по новой технологии ПЗА являются эфиры 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола и дикарбоновых кислот.

В табл.1 приведены характеристики важнейших из исследованных в данной работе веществ.

Изготовление образцов проводили в оптимальных режимах согласно стандартным методикам, для испытаний использовали стандартные и оригинальные методы. Для исследования кинетики окисления каучука в присутствии новых добавок использовали стационарную окислительную установку. Для исследования технологических свойств вводимых добавок определяли летучесть, вымываемость водой, совместимость с каучуковой матрицей по методике Аскадского, влияние на пластозластические свойства резиновых смесей, кинетику их вулканизации на реометре «Монсанто», густоту пространственной сетки вулканизатов методом равновесного набухания. Для оценки исследуемых соединений в качестве антиоксидантов использовали энергию активации термоокислительной деструкции E_a

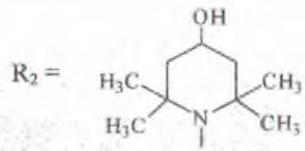
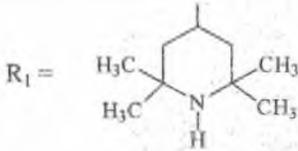
рассчитанную методом Бройдо по данным ТГА; величину экзотермического эффекта при высокотемпературном окислении резин по данным ДСК; накопление дикетонных групп на поверхности образца вследствие деструкции вулканизата с помощью ИКС МШВО; коэффициенты сохранения прочности и относительного удлинения после термо- и фотоокислительного старения. По оригинальной методике, основанной на определении энергии активации термоокислительной деструкции при наложении растягивающего механического напряжения, определяли долговечность вулканизатов. Исследовали влияние стабилизаторов на степень кристалличности резина на основе НК с помощью РФА. Кроме того, проводили озонирование резин в озонной камере при комнатной и повышенной температуре; определяли усталостную выносливость вулканизатов.

Таблица 1

Исследуемые стабилизаторы

Название, свойства	Химическая формула
бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)адипинат (МШ-6) М.м.=424; $T_{пл}$ = 78-80°C	
амид 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола и адипиновой кислоты (МШ-26) М.м.=424; $T_{пл}$ =83-85°C	
бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)ортофталат (МШ-66) М.м.=444; $T_{пл}$ =97-100°C	
бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат (МШ-8) М.м.=444; $T_{пл}$ =208-210°C	
амид 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола и терефталевой кислоты (МШ-25) М.м. 444; $T_{разм}$ = 90°C	
2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилстеарат (МШ-47) М.м.=423; $T_{пл}$ = 55-57°C	
амид 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола и стеариновой кислоты (МШ-27) М.м.=423; $T_{пл}$ =85-90°C	
2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилбензоат (МШ-57) М.м.=261; $T_{пл}$ =95-97°C	
4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидиламид (МШ-55) М.м.=277; $T_{разм}$ =95°C	

2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидиноксид (МШ-11) М.м.=157; $T_{пл}=130^{\circ}\text{C}$	$R_1 - \text{OH}$
(4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)акриламид (МШ-28) М.м.=211; $T_{разм}=98^{\circ}\text{C}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2$



В третьей главе приведены результаты ингибированного окисления НК в присутствии промышленных и исследуемых стабилизаторов, технологические свойства новых стабилизаторов, а также их эффективность в стандартных и серийных резинах на основе каучуков общего назначения при различных видах старения.

Были получены кинетические кривые окисления экстрагированного НК в присутствии индивидуальных ПЗА и диафена ФП, а также в присутствии комбинаций диафен ФП + МШ-8, диафен ФП+сантофлекс-13. Отмечено, что периоды индукции при введении ПЗА отсутствуют. Это объясняется особенностями механизма стабилизирующего действия ПЗА: для образования нитроксильных радикалов (НР), непосредственно рекомбинирующих с макрорадикалами

3 R^{\bullet} , необходимо присутствие в системе кислорода, в реакции с которым ПЗА дает НР. Параллельно было выявлено, что введение ПЗА способствует снижению количества поглощенного системой кислорода.

4 Приведенные на рис. 1 кривые окисления показывают, что введением комбинации диафен ФП+ ПЗА (соотношения компонентов по массе внутри комбинации составили 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1 соответственно) можно добиться периода индукции практически на уровне комбинации промышленных стабилизаторов. Одновременно снизив интенсивность поглощения системой кислорода.

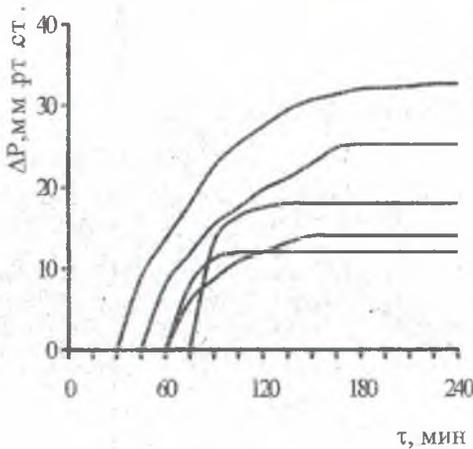
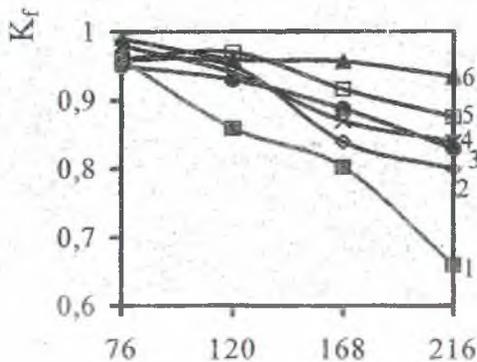


Рис. 1. Кинетические кривые окисления НК в присутствии комбинаций антиоксидантов (1- диафен ФП+сантофлекс-13 (1:1); 2, 3, 4, 5 - диафен ФП+МШ-8 при их соотношениях 1:4; 2:3, 3:2 и 4:1 соответственно)

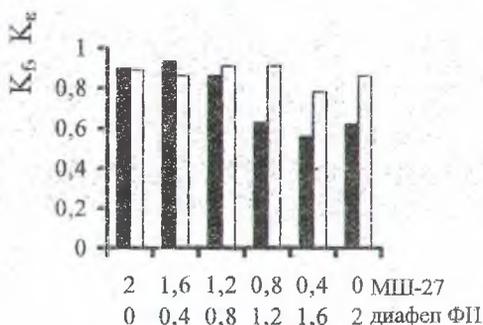
Выявлено, что многие из исследованных соединений класса ПЗА обладают меньшей летучестью, вымываемостью, лучшей термодинамической совместимостью с

эластомерной матрицей в сравнении с промышленными стабилизаторами класса *n*-фенилендиаминов (диафеном ФП и сантофлексом-13). Следует отметить, что по исследованным параметрам наиболее «удобными» для использования в качестве стабилизаторов резин являются МШ-8 и МШ-66 (бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)фталаты). Полученные реограммы, характеризующие кинетику процесса вулканизации, показали, что вводимые в резиновые смеси ПЗА не оказывают существенного влияния на процесс изотермической вулканизации в сравнении с диафеном ФП. Это позволит избежать корректировки существующих на производстве технологических режимов вулканизации резиновых смесей.



т, час

Рис. 2. Кинетика старения стандартных резин на основе СКИ-3 (1 – без стабилизатора; 2 – диафен ФП; 3 – МШ-27; 4 – МШ-26; 5 – МШ-8; 6 – МШ-11)



Содержание стабилизаторов, мас.ч.

Рис. 3. Зависимость K_f и K_e (100°C , 216 ч) от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+МШ-27 (■ - K_f , □ - K_e)

В *ненаполненных резинах* в процессе термоокисления найдены оптимальные дозировки новых стабилизаторов. Показано, что с увеличением содержания стабилизатора до 2,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука эффективность его действия повышается.

При исследовании кинетики термоокисления было обнаружено, что резины, содержащие ПЗА, обладают большей термоокислительной стабильностью. На рис. 2 представлена зависимость коэффициента сохранения условной прочности при растяжении от длительности термоокислительного старения (100°C , воздух). Коэффициент представляет собой отношение значений показателей после и до старения. Полученные данные свидетельствуют о том, что пространственно-затрудненные амины расходятся с меньшей скоростью по сравнению с соединениями класса *n*-фенилендиаминов, что позволяет обеспечивать вулканизатам более длительную защиту.

При исследовании эффективности стабилизаторов в процессе термоокислительного старения по изменению основных механических показателей резин (K_f – коэффициент сохранения условной прочности при растяжении и K_e – коэффициент сохранения относительного удлинения

при разрыве после старения) были выявлены соединения класса ПЗА, защищающие ненаполненные резины более эффективно, чем диафен ФП. Это МШ-8, МШ-27, МШ-55, МШ-66. При этом четкого влияния заместителей пиперидинового цикла на эффективность стабилизаторов выявлено не было. Комбинации диафена ФП с указанными ПЗА по эффективности при термоокислительном старении резин находятся либо на уровне диафена ФП, либо несколько выше (рис. 3).



Рис. 4. Зависимость E_d для ненаполненных резин на основе НК от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+МШ-55

Сравнение эффективности исследуемых стабилизаторов, диафена ФП и их комбинаций в процессе термоокислительного старения было проведено также с помощью термогравиметрического анализа. Критерием оценки эффективности стабилизаторов служила энергия активации термоокислительной деструкции E_d (кДж / моль), рассчитанная по методу Бройдо. На рис. 4 показано влияние типа стабилизирующей системы на значение E_d при окислении резины на основе НК в температурном интервале от 300 до 370°. Начало интервала расчета определяли по началу экзотермического пика на кривой ДТА. Было обнаружено, что резины, содержащие диафен ФП в индивидуальном виде, имеют более низкие

значения E_d , в то время как процесс термоокисления резин, содержащих ПЗА, а также их комбинации с диафеном ФП, характеризуется более высокими E_d .

С помощью более точного термического метода анализа – ДСК – были оценены экзотермические эффекты Q_d (Дж / г), наблюдаемые при окислении ненаполненных вулканизатов в интервале температур от 300 до 500°C. Кроме того, калориметром Du Pont – 2000 были зафиксированы значения температур начала интенсивного окисления вулканизатов $t_{н.ок}$. Они лежат в пределах 300-340°C.

Таблица 2

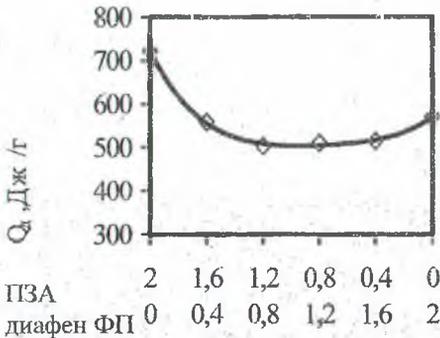
Тепловые характеристики процесса окисления ненаполненных вулканизатов на основе НК

Тип стабилизатора	$t_{н.ок}$	Q_d , Дж / г
—	308	728
диафен ФП	319	535
МШ-8	320	487
МШ-27	320	556
МШ-57	313	580
МШ-66	337	301

Показано, что введение в резиновые смеси МШ-8 и МШ-66 в количестве 2,0 мас.ч. смещает начало процесса интенсивного окисления в область более высоких температур по сравнению с диафеном ФП, а также снижает экзотермический эффект деструкции вулканизатов (табл. 2). Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+ПЗА на тепловой эффект процесса термоокислительной

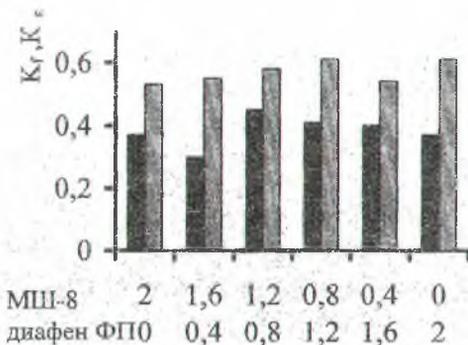
деструкции отражено на рис. 5.

Деструкция в процессе термоокисления вулканизатов, содержащих комбинации диафена ФП и ПЗА, а также индивидуальный диафен ФП в количестве, равном суммарному содержанию комбинации, сопровождается практически одинаковыми по величине экзотермическими эффектами.



Содержание стабилизаторов, мас.ч.

Рис. 5. Зависимость величины Q_d при термоокислении ненаполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+МШ-55



Содержание стабилизаторов, мас.ч.

Рис. 6. Зависимость K_f и K_e после старения (100°C , 216 ч, воздух) наполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+МШ-8 (■ - K_f , □ - K_e)

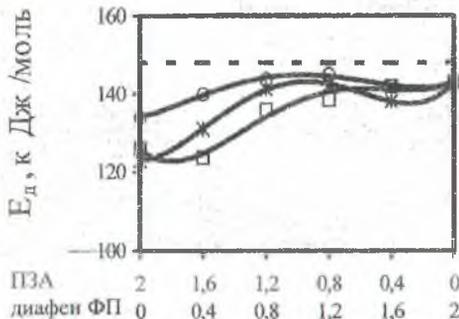
На окислительные процессы, протекающие в вулканизате, существенное влияние может оказывать технический углерод, особенно его активные марки, за счет сильно развитой поверхности частиц, наличия на их поверхности различных реакционноспособных групп. В частности, техуглерод может адсорбировать антиоксиданты, вследствие чего активность последних может снижаться. На основании этого, а также вследствие более широкого применения *наполненных резин* исследовать действие в них новых стабилизаторов представляло практический интерес.

В качестве объектов исследования были использованы резиновые смеси каркасного, протекторного и боковинного типов на основе каучуков общего назначения, а также их комбинаций. Рецептуры указанных резин содержали активные марки технического углерода; в качестве химических стабилизаторов — диафен ФП либо его комбинацию с сантофлексом-13. Нами было произведено исключение из рецептуры сантофлекса-13 и полная либо частичная замена диафена ФП исследуемыми ПЗА. Общее содержание новых стабилизирующих систем соответствовало содержанию стабилизаторов в промышленной рецептуре. Пространственно-затрудненные амины, введенные в индивидуальном виде, обеспечивают резинам коэффици-

циента

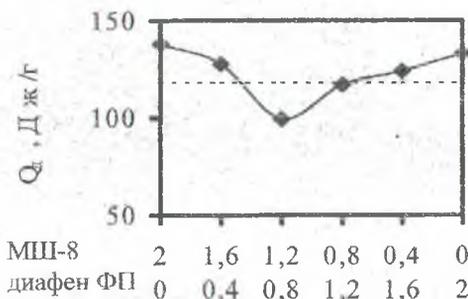
енты сохранения прочности K_f и относительного удлинения K_e после термоокислительного старения на уровне либо несколько ниже диафена ФП. Следовательно, присутствие активных марок технического углерода в рецептурах наполненных резин отрицательно влияет на эффективность действия соединений класса ПЗА в процессе термоокисления.

Комбинации диафена ФП и ПЗА обладают большей эффективностью по сравнению с индивидуальным диафеном ФП либо практически на его уровне (рис. 6). Следует отметить соотношения компонентов внутри комбинаций диафен ФП+ПЗА как 2:3 и 3:2, превосходящие по эффективности защиты диафен ФП в индивидуальном виде в резинах на основе всех исследованных рецептур.



Содержание стабилизаторов, мас.ч.

Рис. 7. E_d наполненных вулканизатов на основе НК (■ - диафен ФП+МШ-8; □ - диафен ФП+МШ-27; ○ - диафен ФП+МШ-66)



Содержание стабилизаторов внутри комбинации, мас.ч.

Рис. 8. Влияние состава стабилизирующей системы на Q_d при термоокислении наполненных вулканизатов на основе НК

Было также обнаружено, что комбинации диафен ФП+МШ-8 и диафен ФП+МШ-66 являются наиболее эффективными по сравнению с комбинациями, содержащими другие ПЗА. Эти выводы нашли подтверждение с помощью других методов исследований.

На рис. 7 представлена зависимость E_d от состава стабилизирующей системы. Линия, проведенная пунктиром, показывает максимальное значение E_d , которое обеспечивает комбинация промышленных стабилизаторов диафен ФП+сантофлекс-13 (1:1).

Данные, полученные с помощью ДСК, подтверждают эффективность комбинаций диафен ФП+ПЗА при их соотношениях 2:3 и 3:2.

На рис. 8 показана зависимость величины Q_d от соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+МШ-8. Линия, проведенная пунктиром, соответствует значению Q_d при термоокислении резин, содержащих комбинацию диафен ФП+сантофлекс-13 (1:1). Наименьшим экзотермическим эффектом сопровождается термоокислительная деструкция вулканизатов, содержащих комбинацию диафен ФП+МШ-8 при их соотношении 2:3.

Эффективность применения для

защиты от термоокисления комбинаций диафен ФП+ПЗА, подтвержденная с помощью различных тестов, объясняется особенностями механизмов стабилизирующего действия соединений данных классов, описанными в литературе. Как соединения типа *n*-фенилендиаминов, так и пространственно-затрудненные амины, осуществляют торможение процесса окисления на стадии продолжения цепи. Однако нитрокислые радикалы соединений класса ПЗА реагируют преимущественно с алкильными макрорадикалами по реакции



в то время как диафен ФП реагирует с пероксидными макрорадикалами по реакции



дополнительно ингибируя окислительные процессы каучуков. Кроме того, ПЗА отличает возможность многократно регенерировать в процессе стабилизации и за счет этого обрывать большое количество цепей окисления.

Известно, что окислению в большей степени подвержены поверхностные слои резиновых изделий. В связи с этим представляло интерес сравнить эффективность защиты резин с помощью исследуемых стабилизирующих систем по количеству накапливаемых на поверхности резины продуктов деструкции. Поскольку вулканизаты относятся к числу «неудобных» для ИК-спектроскопии объектов (сильно поглощают световое излучение, имеют большую толщину), для их исследований использовали приставку МНПВО. ИК-спектры наполненных резин регистрировали на ИК Фурье-спектрофотометре «Protege-460» фирмы Nicolet (США). Разрешение прибора 4 см^{-1} , количество сканов – 128. Для записи спектров отражения применяли приставку МНПВО-1 (Ge, рабочий угол $\theta = 45^\circ$). Полученные спектры обрабатывали с помощью стандартной программы OMNIC (Nicolet Instrument Corporation, USA).

Для исследований использовали образцы вулканизованных резин протекторного типа на основе комбинации каучуков НК+СКМС-30АРКМ-15 без стабилизатора и содержащие диафен ФП, МШ-66, а также их комбинацию при различных соотношениях компонентов. Образцы исследовали до и после старения (100°, 216 ч, воздух).

Поскольку пространственно-затрудненные амины являются карбонилсодержащими соединениями, дающими характерную для этой группы полосу поглощения 1720 см^{-1} , то это затруднило возможность определения количества накопленных концевых карбонильных групп на молекулах каучука в результате термоокислительной деструкции. Поэтому для сравнения эффективности стабилизатора в процессе термоокислительного старения нами была идентифицирована и использована полоса поглощения в области 1540 см^{-1} , обусловленная образованием концевых дикетонных групп (рис. 9).

Образование дикетонов подтверждает один из вариантов механизма деструкции макромолекул изопренового каучука, известный из литературных данных.

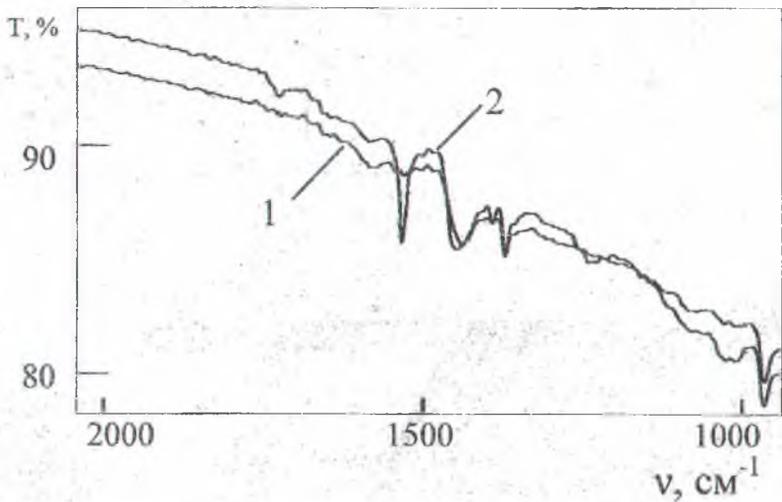


Рис. 9. Фрагмент ИК-спектра наполненного вулканизата (1 – до старения; 2 – после предварительного термоокислительного старения)

Наличие полосы поглощения в области 1540 см^{-1} до старения объясняется некоторой деструкцией макромолекул каучука при термомеханических воздействиях на эластомер в процессе переработки и изготовления резиновой смеси, а также в процессе ее вулканизации.

Диаграмма, представленная на рис. 10, отражает прирост интенсивности полосы поглощения в ИК-спектре в области частоты 1540 см^{-1} , рассчитанный следующим образом: $(I_1 - I_0) / I_0$. Здесь I_0 и I_1 – интегральная интенсивность полосы



поглощения образца до и после старения соответственно. Наименьший прирост соответствует наименьшему количеству накопленных на поверхности дикетонов в процессе деструкции макромолекул каучука и, соответственно, более эффективной защите вулканизата. Согласно этому, наибольшей эффективностью обладает комбинация диафен ФП+МШ-66 (2:3).

Данные, полученные с помощью метода ИКС МНПВО, удовлетворительно согласуются с приведенными выше данными, полученными с помощью других методов исследований,

Рис. 10. Изменение интенсивности поглощения в ИК-спектре в области частот 1540 см^{-1} после предварительного старения

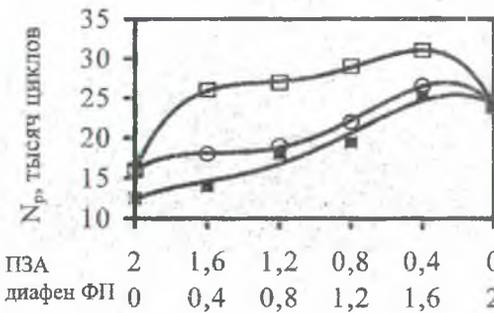
и подтверждают эффективность применения комбинаций диафен ФП+ПЗА при их соотношениях 2:3 и 3:2.

Одним из важнейших факторов, определяющих работоспособность резиновых изделий при динамическом нагружении, являются *усталостные свойства резины*. В связи с этим в данной работе были исследованы «противоусталостные» свойства новых стабилизаторов.

Для детального выяснения влияния исследуемых соединений на усталостную выносливость резин, исключения влияния пластификаторов и наполнителей, в первую очередь были исследованы ненаполненные вулканизаты. Было выявлено, что введение ПЗА 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 влияло на данный показатель.

Соединения класса ПЗА имеют достаточно высокие значения молекулярной массы, а значит, характеризуются низкой диффузионной способностью по сравнению с диафеном ФП, следовательно, в соответствии с известным механизмом действия противоутомителей [М.Ю. Токарева, С.М. Кавун, А.С. Лыкин, 1978] при утомлении скорость расходования стабилизатора класса ПЗА в зоне роста дефекта становится выше скорости восполнения его концентрации путем диффузии из объема, процесс переходит в нестационарную область, и образец разрушается вследствие быстрого разрастания дефекта до критических размеров (очага разрушения).

Однако после введения комбинаций диафен ФП+ПЗА был достигнут эффект повышения усталостной выносливости по сравнению с резинами, содержащими промышленные стабилизаторы.

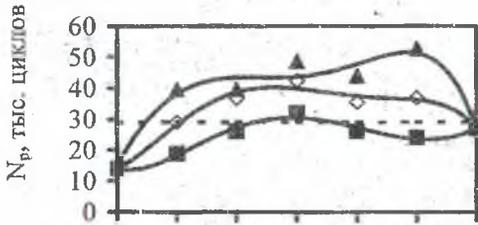


На рис. 11 представлен показатель усталостной выносливости при растяжении (N_p) резин, содержащих комбинации диафен ФП+ПЗА в режиме статической деформации $\epsilon_{ст} = 0$ и динамической - $\epsilon_{дин} = 200\%$. При соотношениях компонентов в комбинации диафен ФП+ПЗА в области 4:1 наблюдается повышение N_p по сравнению с индивидуальным диафеном ФП.

Содержание стабилизаторов, мас.ч.

Аналогичные эффекты наблюдаются и при многократном нагружении наполненных резин при определенных соотношениях компонентов внутри каждой комбинации стабилизаторов (рис. 12). Повышение усталостной выносливости резин достигается до 60%.

Рис. 11. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+ПЗА на усталостную выносливость ненаполненных резин на основе НК (○ - диафен ФП+МШ-8; □ - диафен ФП+МШ-27; ■ - диафен ФП+МШ-55)



ПЗА 2 1,6 1,2 1,0 0,8 0,4 0
 диафен ФП 0 0,4 0,8 1,0 1,2 1,5 2

Содержание стабилизаторов, мас.ч.

Рис. 12. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации диафен ФП+ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК (\blacktriangle - диафен ФП+МШ-66; \diamond - диафен ФП+МШ-8; \blacksquare - диафен ФП+МШ-27)

го атома водорода макромолекулы каучука). Можно предположить, что таким образом, т.е. зарождая новые цепи окисления, ПЗА способствует снятию перенапряжений, возникающих в устье дефекта [С.М. Кавун, 1969]. Затем с помощью диафена ФП происходит обрыв образовавшихся цепей окисления. Данным способом с участием использованных комбинаций стабилизаторов реализуется механизм так называемого «залечивания» образующихся трещин и осуществляется пролонгирование общего действия комбинаций при многократном нагружении резин.

В процессе фотоокисления ненаполненных резин ПЗА обеспечивают более эффективную защиту по сравнению с диафеном ФП, что согласуется с литературными данными о целесообразности применения стабилизаторов класса ПЗА для защиты резин от данного вида старения. ПЗА не поглощают свет с $\lambda > 280-290$ нм и поэтому не могут выступать в качестве УФ-абсорберов, но способны за счет обрыва цепей окисления по реакциям взаимодействия с образующимися радикалами ингибировать фотоокислительную деструкцию каучука. В наполненных резинах при введении исследуемых комбинаций диафен ФП+ПЗА явного антагонизма, как ожидалось, выявлено не было, что позволяет применять эти стабилизаторы совместно для защиты резин, эксплуатирующихся на свету.

Озонное старение представляет собой важнейший компонент общего старения резин в атмосферных условиях, в особенности для резин в напряженном состоянии. На ненаполненных образцах было показано, что ПЗА в индивидуальном виде уступают диафену ФП при защите резин от озонного растрескивания, причем дозировка стабилизатора класса ПЗА практически не оказывала влияния на время до появления первых трещин на поверхности образца. Стабилизатор при защите резин от воздействия озона должен конкурировать с двойными связями каучука в

Данное явление находит объяснение при рассмотрении диффузионных способностей стабилизаторов, входящих в комбинацию. Поскольку компоненты комбинации стабилизаторов имеют молекулярную массу, отличающуюся примерно вдвое, соответственно обладают разной скоростью диффузии к устью дефекта. По-видимому, диафен ФП диффундирует к зарождающемуся дефекту быстрее и там же быстрее расходуется, уступая свою роль «подоспевшему» ПЗА. Кроме того, возможно, что в устье образовавшегося дефекта ПЗА могут в некоторой степени выступать в роли инициаторов термоокислительной деструкции в силу особенностей механизма действия (возможности отрыва нитроксильным радикалом подвижно-

реакции с озоном. Как известно, скорость реакции диафена ФП и ПЗА с озоном лимитируется стадией образования нитроксильного радикала, который на порядок быстрее вступает в реакцию с озоном по сравнению с исходным амином. Высокая эффективность диафена ФП при защите резин от данного вида старения объясняется более высокой константой скорости реакции образования нитроксильного радикала по сравнению с ПЗА. При испытании наполненных резин на основе промышленных рецептур комбинации диафен ФП+ПЗА позволили повысить озоностойкость эластомерных композиций по сравнению с комбинацией промышленных стабилизаторов диафеном ФП+ацетонанил Р (табл. 3).

Таблица 3

Озоностойкость наполненных резин на основе НК+СКД для изготовления боковины (температура 40°C, концентрация озона 5×10^{-7} % об.)

Показатель	без стабилизатора	диафен ФП+ацетонанил Р (1:1)	диафен ФП+МШ-66			
			1:4	2:3	3:2	4:1
$\tau_{и}$, ч	8	160	160*	160*	160*	160*

Примечание. $\tau_{и}$ – время до появления первых трещин на поверхности образца; * – по истечении указанного времени трещины не появились; статическая деформация образцов – 20%.

Здесь находит еще одно доказательство утверждение, что менее активный и медленнее расходующийся ПЗА пролонгирует защиту.

Натурные испытания на атмосферостойкость резин подтверждают комплексный характер действия разработанных стабилизирующих систем при различных видах старения (табл. 4).

Таблица 4

Результаты атмосферного старения наполненных резин протекторного типа на основе НК, содержащих различные стабилизирующие системы

Показатель	без стабилизатора	диафен ФП+сантофлекс-13 (1:1)	диафен ФП	МШ-8	диафен ФП+МШ-8				МШ-66	диафен ФП+МШ-66			
					1:4	2:3	3:2	4:1		1:4	2:3	3:2	4:1
τ_p , сут	193	311	305	256	296	306	335*	335*	268	327	335*	335*	335*

Примечание. τ_p – время до разрушения образца. * – по истечении указанного времени трещины не появились; статическая деформация образцов – 100%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании исследованных технологических свойств ПЗА и их способности ингибировать термоокислительную деструкцию макромолекул НК впервые произведен отбор наиболее перспективных ПЗА для стабилизации эластомерных композиций [4, 7, 17, 18].

2. В ненаполненных (стандартных) вулканизатах, содержащих выбранные ПЗА и их смеси с диафеном ФП в процессе термо- и фотоокисления, озонного

воздействия, а также при многократных деформациях установлено, что наибольшую эффективность при перечисленных видах воздействия проявляют бис-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилтере- и ортофталат (МШ-8 и МШ-66 соответственно), а также их комбинации с диафеном ФП [11, 20].

3. С помощью комплекса независимых информативных методов исследований (ИКС МНПВО, ДСК, РФА, дериватография, испытание механических свойств резин по стандартным методикам) в наполненных резинах каркасного, протекторного и боковинного типов была показана высокая эффективность комбинаций стабилизаторов МШ-8 и МШ-66 с диафеном ФП при введении их в резиновые смеси без изменения промышленных рецептур. В условиях термоокислительного старения стабильность материала в присутствии разработанных комбинаций стабилизаторов достигается за счет дополнительной рекомбинации алкильных макрорадикалов с нитроксильным радикалом ПЗА и возможности последнего многократно регенерировать, обрывая большое количество цепей окисления. ПЗА пролонгирует действие диафена ФП при многократных деформациях резин, диффундируя к устью образующихся трещин с меньшей скоростью по сравнению с диафеном ФП и медленнее там расходуясь [17,19, 22].

4. Предложена методика с использованием ИКС МНПВО для сравнения эффективности стабилизирующих систем для резин на основе изопреновых каучуков по количеству накапливаемых на поверхности резин diketонов – продуктов деструкции макромолекул каучука [23].

5. Нароботана опытная партия стабилизаторов МШ-8 и МШ-66 (в количестве 6 кг), рекомендуемых для производства на опытной установке и последующих промышленных испытаний. Произведена токсикологическая оценка, согласно которой эти вещества относятся к соединениям пониженной токсичности.

6. Результаты теоретических и лабораторных исследований апробированы на РУП БШК «Белшина» и ГУП НИИ СК им. ак. С.В. Лебедева. Подтверждена высокая эффективность применения комбинаций диафена ФП и стабилизаторов класса ПЗА МШ-8 и МШ-66 для защиты резин от различных видов старения. Получены заключения о перспективности применения разработанных стабилизирующих систем в резиновой промышленности.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Прокопчук Н.Р., Смоляк Л.Ю., Халугалле Г., Свибович И.Н., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Технология получения и исследование свойств стабилизирующих полимерных композиций // Полимерные композиты 98: Сб. трудов международной научно-технической конф. / Гомель, 1998.-С.85-88.
2. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Исследование эффективности новых стабилизаторов для резин // Сб Труды БГТУ. Сер. «Химия и химическая технология».- Минск: БГТУ, 1998. Вып. VI.-С.29-33.

3. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Исследование эффективности новых противостарителей шинных резин // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы конф. / БГТУ.-Минск, 1998.-С.180-182.
4. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Монаева Л.Ф., Лосева Т.В., Яковенко А.А. Влияние стабилизации на долговечность резин // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы конф. / БГТУ.-Минск, 1998.-С. 169-171.
5. 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: Реф. докладов / Москва, 1998. – Т. 2. – № 2. – С. 449.
6. Прокопчук Н.Р., Смоляк Л.Ю., Хапугалле Г., Свибович И.Н., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Синтез и исследование эффективности новых стабилизаторов полимерных материалов // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. III научно-технической конф. / Гродно, 1998. – С. 194.
7. Прокопчук Н.Р., Смоляк Л.Ю., Хапугалле Г., Свибович И.Н., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Технология получения и исследование свойств стабилизированных полимерных композиций // Полимерные композиты: Тез. докл. международной научно-технической конф. / Гомель, 1998. – С. 26-27.
8. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р. Новые стабилизаторы для шинных резин // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. международной конф. молодых ученых / КГТУ – Казань, 1998. – С. 120.
9. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Защита шинных резин стабилизаторами класса пространственнотрудненными аминами // Проблемы шин и резинокордных композитов: Материалы симпозиума / НИИШП. – М., 1999. – С.221-225.
10. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Гугович С.А., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Оценка эффективности новых импортозамещающих стабилизаторов в процессе термоокисления резин на основе НК // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности. Материалы конф. / БГТУ.-Минск, 1999. - С.83-86.
11. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Шашок Ж.С. Новые противостарители аминного типа // Каучук и резина. – 1999. - № 6. – С. 12-15.
12. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Гугович С.А., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Исследование новых противостарителей промышленных резин // Сб. Труды БГТУ. Сер. «Химия и химическая технология».- Минск: БГТУ, 1999.-Вып. VII.-С.80-84.
13. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Перспективный ассортимент противостарителей для резин // Сырье и материалы для резиновой промышленности: Тез. докл. VI Российской научно-практической конф. / НИИ ШП – М., 1999. – С. 146-147.

14. Свобович И.Н. Влияние новых аминных стабилизаторов на термоокислительную стойкость и усталостную выносливость резин // МКХТ-99: Тез. докл. XIII междунар. конф. молодых ученых по химии и хим. технологии / РХТУ – М., 1999. – Ч. 2. – Вып. XIII. – С. 31.
15. Свобович И.Н., Прокопчук Н.Р. Влияние стабилизирующих добавок на процесс разрушения резин в температурно-силовом поле // Актуальные проблемы прочности: Материалы семинара / ВГТУ. – Витебск, 2000. – С.66-70.
16. Прокопчук Н.Р., Смоляк Л.Ю., Свобович И.Н., Хапугалле Г., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Синтез и исследование эффективности новых стабилизаторов полимерных материалов // Материалы, технологии, инструменты. – 2000. – Т. 5 № 3. – С. 47-50.
17. Свобович И.Н., Прокопчук Н.Р., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Применение смесей пространственно-затрудненных аминов, их производных и диафенилфосфония для стабилизации резин // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхнічных навук. 2000.-№ 4.-С. 33-38.
18. Свобович И.Н., Хапугалле Г., Смоляк Л.Ю., Прокопчук Н.Р., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Резины и термопласты, стабилизированные пространственно-затрудненными аминами // Полимерные композиты 2000: Тез. докл. междунар. научно-технической конф. / ИММС НАНБ. – Гомель, 2000.-С.76-77.
19. Свобович И.Н., Прокопчук Н.Р. Оценка эффективности стабилизирующей системы, содержащей новый противостаритель // Сырье и материалы для резиновой промышленности: Тез. докл. VII Российской научно-практической конф. НИИШП. - Москва, 2000. - С.232 - 234.
20. Прокопчук Н.Р., Свобович И.Н., Смоляк Л.Ю., Хапугалле Г., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Стабилизация термопластов и эластомеров пространственно-затрудненными аминами // Сб. Труды БГТУ. Сер. «Химическая технология органических веществ». - Минск: БГТУ, 2000.-Вып. VIII.-С.17-29.
21. Свобович И.Н., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С. Использование пространственно-затрудненных аминов в качестве стабилизаторов резин // Эластомеры: материалы, технология, оборудование: Тез. докл. 3-ей Украинской междунар. научно-технической конф. резинщиков / Днепропетровск – 2000. – С. 47.
22. Свобович И.Н., Хапугалле Г., Смоляк Л.Ю., Прокопчук Н.Р., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Резины и термопласты, стабилизированные пространственно-затрудненными аминами // Материалы, технологии, инструменты. – 2001. – Т. 6 – № 2. – С. 20-24.
23. Свобович И.Н., Прокопчук Н.Р., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Использование пространственно-затрудненных аминов для защиты резин от действия повышенных температур и многократных деформаций // IX Конференция по деструкции и стабилизации полимеров: Тез. докл. / М., 2001. – С. 170-171.
24. Заявка на патент РБ а20010188 МКИ⁷ С 08 L 9/00 Способ стабилизации резин на основе ненасыщенных каучуков / И.Н. Свобович, Н.Р. Прокопчук, В.П. Прокопович, И.А. Климовцова, Ж.С. Шашок, С.А. Гутович. Заявл. 28.02.2001.

СВІБОВІЧ Ірына Мікалаеўна

СТАБІЛІЗАЦЫЯ ЭЛАСТАМЕРНЫХ КАМПАЗИЦЫЙ ПРАСТОРАВА-ЦЯЖКІМІ АМІНАМІ

ЭЛАСТАМЕРНАЯ КАМПАЗИЦЫЯ, ДЭСТРУКЦЫЯ, СУПРАЦЬСТАРЫ-ЦЕЛЬ, ПРАСТОРАВА-ЦЯЖКІЯ АМІНЫ, СТАБІЛІЗУЮЧАЯ СІСТЭМА, ТЭР-МААКІСЛЯЛЬНАЯ СТАБІЛЬНАСЦЬ, АЗОНАСТОЙКАСЦЬ, ФОТАСТОЙ-КАСЦЬ, СТАМЛЯЛЬНАЯ ТРЫВАЛАСЦЬ

Аб'екты даследавання – стандартныя і напоўненыя гумаваыя сумесі і вулканізаты на аснове цыс-ізапрэнавых каўчукаў (НК і СКІ-3), масланапоўненага бутадзіен-мецілсцірльнага (СКМС-30АРКМ-15), бутадзіенавага (СКД) каўчукаў, стабілізаваных прасторава-цяжкімі амінамі і іх камбінацыямі з прамысловым стабілізатарам класа *n*-фенілендыамінаў дыафенам ФП. Прадмет даследавання – змяненне фізіка-хімічных параметраў і механічных уласцівасцей гумаў у залежнасці ад прыроды і інтэнсіўнасці уплываючых фактараў (тэмпературы, кіслароду, азону, УФ-выпраменьвання, мнагакратных дэфармацый).

Мэта работы – распрацоўка стабілізуючых сістэм на аснове прасторава-цяжкіх амінаў, якія забяспечваюць павелічэнне тэрмінаў эксплуатацыі гумаваых вырабаў і зніжэнне ўтрымання таксічных інгрэдыентаў у прамысловых рэцэптурах гумаў.

Вызначана нізкая таксічнасць, а таксама тэхналагічныя пераважнасці прасторава-цяжкіх амінаў у параўнанні з *n*-фенілендыамінамі: нізкая лятучасць, нізкае вымыванне з гумаў, лепшая сумяшчальнасць з эластамернай матрыцай.

Даследаваны паводзіны прасторава-цяжкіх амінаў у эластамерных кампазіцыях пры розных відах старэння і разгледжаны магчымыя механізмы іх дзеяння. Паказана комплекснае дзеянне камбінацый дыафена ФП і прасторава-цяжкіх амінаў.

Распрацаваны аптымальны склад камбінацый указаных стабілізатараў.

Вызначана павышаная эфектыўнасць распрацаваных камбінацый стабілізатараў пры абароне гумаў ад стомленасці.

Выпрабаванні ўказаных стабілізуючых сістэм на Рэспубліканскім унітарным прадпрыемстве БШК «Белшына» (г. Бабруйск) і Дзяржаўным унітарным прадпрыемстве НДІ СК імя Лебедзева (г. С.-Пецярбург) нацвердзілі перспектыўнасць іх прымянення ў гумавай прамысловасці. Найбольш эфектыўныя прасторава-цяжкія аміны рэкамендаваны для арганізацыі іх прамысловай вытворчасці.

РЕЗЮМЕ

СВИБОВИЧ Ирины Николаевны

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ**

ЭЛАСТОМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, ДЕСТРУКЦИЯ, ПРОТИВОСТАРИТЕЛЬ, ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫЕ АМИНЫ, СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ СИСТЕМА, ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, ОЗОНСТОЙКОСТЬ, ФОТОСТОЙКОСТЬ, УСТАЛОСТНАЯ ВЫНОСЛИВОСТЬ

Объекты исследования - стандартные и наполненные резиновые смеси и вулканизаты на основе цис-изопреновых каучуков (НК и СКИ-3), маслонаполненного бутадиен-метилстирольного (СКМС-30АРКМ-15), бутадиенового (СКД) каучуков, стабилизированные пространственно-затрудненными аминами и их комбинациями с промышленным стабилизатором класса *n*-фенилендиаминов диафеном ФП. Предмет исследований – изменение физико-химических параметров и механических свойств резин в зависимости от природы и интенсивности воздействующих факторов (температуры, кислорода, озона, УФ-излучения, многократных деформаций).

Цель работы – разработка стабилизирующих систем на основе пространственно-затрудненных аминов, обеспечивающих увеличение сроков эксплуатации резиновых изделий и снижение содержания токсичных ингредиентов в промышленных рецептурах резин.

Установлена низкая токсичность, а также технологические преимущества пространственно-затрудненных аминов по сравнению с *n*-фенилендиаминами: низкая летучесть, низкая вымываемость из резин, лучшая совместимость с эластомерной матрицей.

Исследовано поведение пространственно-затрудненных аминов в эластомерных композициях при различных видах старения и рассмотрены возможные механизмы их действия. Показано комплексное действие комбинаций диафена ФП и пространственно-затрудненных аминов.

Разработаны оптимальные составы комбинаций указанных стабилизаторов.

Установлена повышенная эффективность разработанных комбинаций стабилизаторов при защите резин от утомления.

Испытания разработанных стабилизирующих систем на Республиканском унитарном предприятии БШК «Белшина» (г. Бобруйск) и Государственном унитарном предприятии НИИ СК им. Лебедева (г. С.-Петербург) подтвердили перспективность их применения в резиновой промышленности. Наиболее эффективные пространственно-затрудненные амины рекомендованы для организации и промышленного производства.

ABSTRACT

By SVIBOVICH, Irina Nikolaevna

**STABILIZATION OF ELASTOMER COMPOSITIONS
BY SPACE-HINDERED AMINES**

ELASTOMER COMPOSITION, DEGRADATION, ANTIAGER, SPACE-HINDERED AMINES, STABILIZING SYSTEM, THERMAL OXIDATIVE STABILITY, OZONE RESISTANCE, FATIGUE ENDURANCE.

Objects of the investigation involve standard and extended latex compositions and vulcanizers on the basis of cis-isoprene rubbers, oil-extended butadiene-methylstyrene, butadiene rubbers, stabilized space-hindered amines and their combinations with diaphene FP, industrial stabilizer of *p*-phenyldiamine type. Subjects of the investigation are alterations of physical-chemical parameters and mechanical properties of rubbers subject to natural conditions and intension of affecting factors, such as, temperature, oxygen, ozone, ultra-violet radiation, repeated strains.

The goal of the work was to develop stabilizing systems on the basis of space-hindered amines increasing the operation period of rubber goods and decreasing toxic components in industrial compoundings of rubbers.

It fixed their low toxicity as well as technological advantages of space-hindered amines in comparison with *p*-phenyldiamines, such as, low volatility, low washing out of rubbers, better compatibility with elastomer matrix.

The investigation covered the behavior of space-hindered amines in elastomer compositions under various types of aging and considered possible mechanisms of their action. It demonstrated the complex influence of the combinations of diaphene FP and space-hindered amines.

The work resulted in developing optimal compositions of the combinations of the mentioned stabilizers.

As a result, higher effectiveness of the developed combinations of stabilizers was gained to protect rubbers from fatigue.

Testing of the developed stabilizing systems that was carried out at the Belshina Belorussian Tire Plant, and the Lebedev Synthetic Rubber Research Institute proved their perspective application in rubber industry. The most effective space-hindered amines were recommended to arrange their production.



Свибович Ирина Николаевна

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ**

Подписано в печать 03.05.2001. Формат 60×84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ.л. 1,5, усл.кр.-отт. 1,5. Уч.-изд.л.1,3.

Тираж 75 экз. Заказ *172*.

Белорусский государственный технологический университет.
Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.98. 220050, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского государственного технологического
университета. 220050, Минск, Свердлова, 13.