



**В. П. Прокопович, Н. Р. Прокопчук,
И. Н. Свибович, И. А. Климовцова**

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРОСТРАНСТВЕННО- ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ

Общеизвестно, что при хранении и эксплуатации резинотехнических изделий, в том числе мало- и крупногабаритных шин, неизбежно происходит процесс старения, приводящий к ухудшению основных технических свойств. Введение в эластомерные композиции стабилизаторов, ингибирующих процессы деструкции макромолекул каучуков при различных видах воздействия, является обязательной технологической операцией, проводимой для замедления старения резин и повышения сроков эксплуатации изделий.

Традиционно сложившийся в странах СНГ ассортимент стабилизаторов для шинных резин состоит из двух компонентов: высокоэффективного, но быстро расходующегося из резины диафена ФП (N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамин) и ацетонанила Р (олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина). Некоторые шинные заводы СНГ взамен диафена ФП эпизодически применяют N-фенил-N'-(1,3-диметилбутил)-*n*-фенилендиамин, который не находит у нас такого распространения, как в Европе и США, из-за отсутствия собственного производства.

Применение классического вида рецептур с использованием известных в течение нескольких десятилетий стабилизаторов, обладающих высокой токсичностью и недостаточной эффективностью при различных видах воздействия, не может удовлетворять современные требования к резиновым изделиям, в связи с чем актуальной является разработка новых стабилизирующих систем. В настоящее время большое внимание уделяется использованию в резиновой промышленности малотоксичных и высокоэффективных стабилизаторов, позволяющих снизить вредность производства резиновых изделий, а также уменьшить миграцию токсичных веществ в окружающую среду.

В лаборатории стабилизации полимеров НИИ ФХП БГУ разработана технология получения нетоксичных стабилизаторов полимерных материалов класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) комплексного и универсального действия. Полученные соединения были исследованы в качестве стабилизаторов различных полимеров, в том числе каучуков. Основные результаты исследований по стабилизации эластомерных композиций опубликованы в работах [1–10].

Целью этой публикации является обобщение данных, полученных при разработке нетоксичных стабилизирующих систем на основе пространственно-затрудненных аминов, обеспечивающих увеличение сроков эксплуатации резинотехнических изделий.

1. СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ

Для защиты полимеров от фото- и термодеструкции широко используются стабилизаторы различных классов. Особенно значимым для стабилизации полимеров явилось развитие направления в области синтеза ПЗА – стабилизаторов нового поколения, впервые представленных швейцарской фирмой Сибба в середине 1970-х гг. Пространственно-затрудненные амины обеспечивают высокую эффективность стабилизации, значительно улучшая эксплуатационные характеристики полимеров по сравнению с достигавшимися ранее при использовании стабилизаторов других классов [11]. Среди особенностей ПЗА также следует отметить отсутствие окраски полимерных композиций, сочетание фото- и термостабилизирующих свойств, совместимость с полимерами, относительно малую токсичность.

Работы по синтезу и применению ПЗА в качестве перспективных светотермостабилизаторов полимеров различных классов проводятся в лаборатории с 1995 г. Технология получения ПЗА включает три стадии:

1) синтез 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона (триацетонамина), выход триацетонамина достигает 60–70 % в отличие от существующих технологий [12];

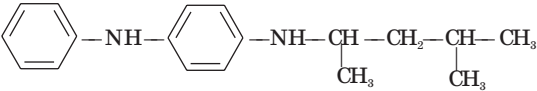
2) восстановление триацетонамина безавтоклавным методом до 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола;

3) получение производных 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола реакцией переэтерификации органических кислот различного строения или их сложных эфиров, приводящей к образованию ПЗА или амидов.

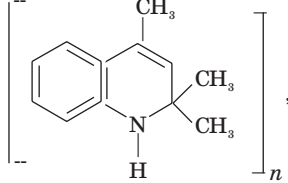
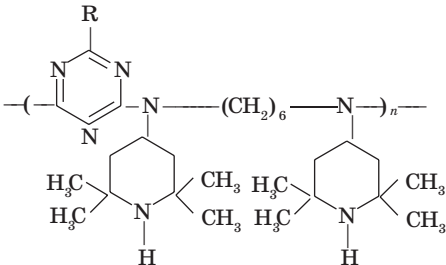
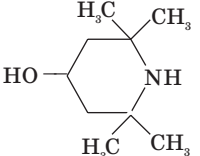
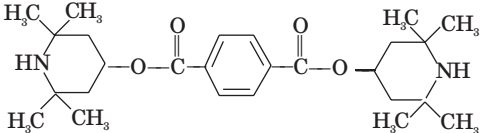
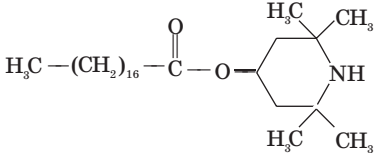
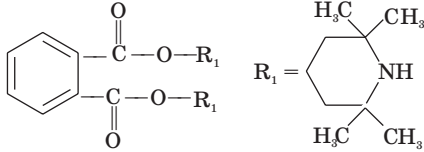
Характеристика большинства синтезированных в лаборатории соединений класса ПЗА и их промышленных аналогов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика стабилизаторов

№	Структурная формула	Название, шифр	Температура плавления $T_{пл.}$, температура разложения $T_{разл.}$, °С
1		Диафен ФП, N-фенил-N'-изо- пропил-N'-фенил- лендиамин	$T_{пл.} = 80,5$ $T_{разл.} = 175$
2		Сантофлекс-13, N-(1,3-диметил- бутил)-N'-фенил- N'-фениленди- амин	$T_{пл.} = 50-80$ $T_{разл.} = 240$

Продолжение табл. 1

№	Структурная формула	Название, шифр	Температура плавления $T_{пл.}$, температура разложения $T_{разл.}$, °С
3		Ацетонанил Р, олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина	$T_{пл.} = 60-110$ $T_{разл.} = 200$
4	<p>$R = \text{NH} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$</p> 	Chimassorb 944, поли-(6-[(1,1,3,3-тетраметил-имино)-гексаметилен-4-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-имино])	$T_{пл.} = 100-135$ $T_{разл.} = 340$
5		2,2,6,6-тетраметил-4-пипериди-нол, МШ-11	$T_{пл.} = 130$ $T_{разл.} = 150$
6		Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)-терефталат, МШ-8	$T_{пл.} = 208-210$ $T_{разл.} = 280$
7		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилстеарат, МШ-47	$T_{пл.} = 55-57$ $T_{разл.} = 240$
8		Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) ортофталат, МШ-66	$T_{пл.} = 97-100$ $T_{разл.} = 260$

Окончание табл. 1

№	Структурная формула	Название, шифр	Температура плавления $T_{пл.}$, температура разложения $T_{разл.}$, °С
9		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил-амид стеариновой кислоты, МШ-27	$T_{пл.} = 85-90$ $T_{разл.} = 190$
10		Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) амид терефталевой кислоты, МШ-25	$T_{пл.} = 90$ $T_{разл.} = 23$
11		Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) амид адипиновой кислоты, МШ-26	$T_{пл.} = 83-85$ $T_{разл.} = 180$
12		(4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил) акрил амид, МШ-28	$T_{пл.} = 98$ $T_{разл.} = 170$
13		Бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) адипинат, МШ-6	$T_{пл.} = 78-80$ $T_{разл.} = 240$
14		(4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил) амид салициловой кислоты, МШ-55	$T_{пл.} = 95$ $T_{разл.} = 210$
15		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилбензоат, МШ-57	$T_{пл.} = 95-97$ $T_{разл.} = 200-230$

2. СТАБИЛИЗАЦИЯ РЕЗИН ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ

2.1. Кинетика ингибированного окисления каучука

Для оценки стабильности каучуков и эффективности стабилизаторов широко применяются методы, основанные на изучении процессов окисления и термоокисления. Наиболее распространены методы ингибированного окисления каучуков. Индукционный период, практически заканчивающийся при полном расходе стабилизатора, может служить характеристикой как эффективности антиоксиданта, так и стабильности каучука в присутствии антиоксиданта. На рис. 1 приведены кинетические кривые окисления натурального каучука (НК) в присутствии соединений класса ПЗА. Видно, что в отличие от диафена ФП (кривая 2) окисление НК в присутствии ПЗА происходит без индукционного периода (кривые 3–7). Это можно объяснить тем, что кислород расходуется на превращение амина в нитроксильный радикал, поэтому сравнение эффективности антиоксидантов (ПЗА) следует проводить не по величине периода индукции, а по интенсивности поглощения кислорода.

Из рис. 1 следует, что, несмотря на отсутствие индукционного периода, большинство исследуемых ПЗА снижают интенсивность поглощения кислорода каучуком. По этому критерию эффективность ПЗА, выполняющих роль антиоксидантов, убывает в ряду:

$$\text{МШ-8} < \text{диафен ФП} < \text{МШ-11} < \text{МШ-57} < \text{МШ-66} < \text{МШ-27.}$$

С учетом значимости наличия периода индукции при окислении каучука была предпринята попытка получения смесей антиоксидантов, характеризую-

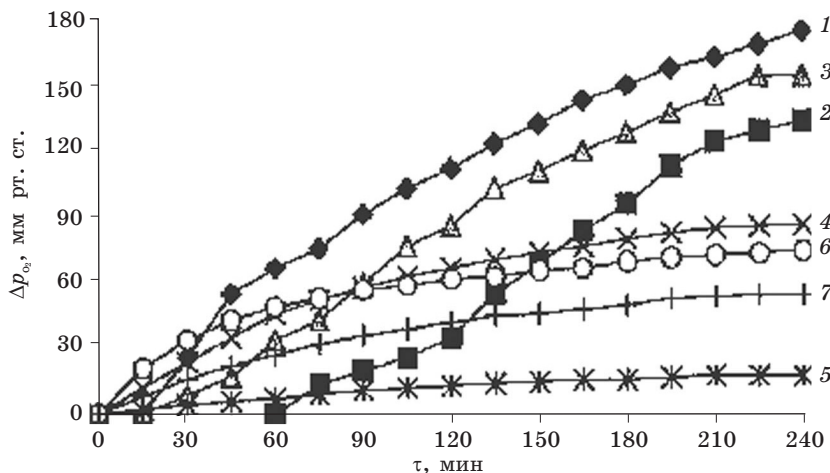


РИС. 1. Кинетические кривые окисления НК в присутствии индивидуальных антиоксидантов:

1 – без антиоксиданта, 2 – диафен ФП, 3 – МШ-8, 4 – МШ-11, 5 – МШ-27, 6 – МШ-57, 7 – МШ-66

щихся как наличием периода индукции, так и низким уровнем поглощения кислорода.

Из рис. 2 видно, что за счет введения в НК смесей диафена ФП и МШ-8 наблюдаются периоды индукции, приближающиеся к периодам индукции системы, содержащей смесь промышленных стабилизаторов (диафен ФП + сантофлекс-13, кривая 1). По эффективности стабилизации исследуемые системы располагаются в следующем порядке:

диафен ФП + МШ-8 (2 : 3) < диафен ФП + МШ-8 (4 : 1) < диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1) < диафен ФП + МШ-8 (1 : 4) < диафен ФП + МШ-8 (3 : 2).

Из представленного ряда изменения эффективности стабилизации следует, что можно выбирать наиболее приемлемое соотношение компонентов в смеси антиоксидантов, обеспечивающее одновременно как продолжительный период индукции, так и низкий уровень поглощения кислорода при окислении каучука.

Из результатов исследования кинетики ингибированного окисления каучука следует, что соединения класса ПЗА при окислении НК ввиду особенностей механизма их действия не обеспечивают явный индукционный период, однако способствуют снижению интенсивности поглощения кислорода. В то же время при использовании смесей ПЗА с диафеном ФП в процессе окисления каучука наблюдается индукционный период и снижается интенсивность окисления по сравнению с индивидуальным диафеном ФП. Соотношения компонентов диафен ФП : МШ-8, равные 1 : 4 и 3 : 2, позволяют по величине индукционного периода приблизиться к применяемой в производстве резин комбинации диафен ФП : сантофлекс = 1 : 1, а по снижению интенсивности поглощения кислорода превзойти эту смесь на 20–30 %.

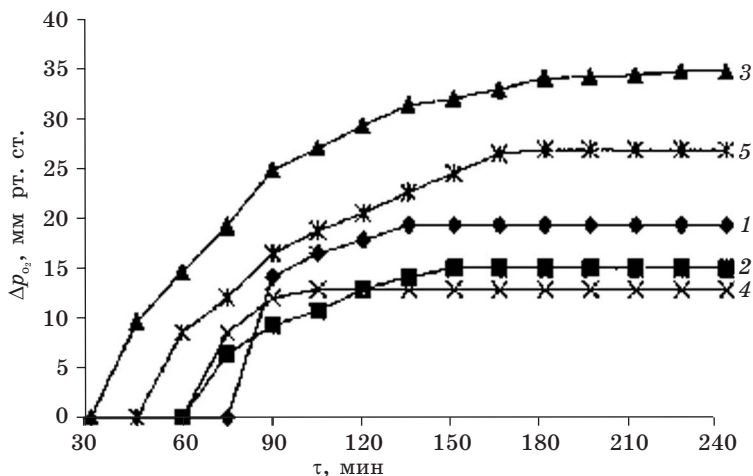


РИС. 2. Кинетические кривые окисления НК в присутствии смесей антиоксидантов:

1 – диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1), 2 – диафен ФП+МШ-8 (1 : 4), 3 – диафен ФП + МШ-8 (2 : 3), 4 – диафен ФП + МШ-8 (3 : 2), 5 – диафен ФП + МШ-8 (4 : 1)

2.2. Защитное действие ПЗА при термостарении резин

Условия эксплуатации резин в основном определяют участие кислорода в термическом разрушении материала, поэтому исследование термоокислительного старения резин в присутствии новых стабилизирующих добавок является первоочередным. Для исследования изменения механических показателей в процессе теплового старения в среде воздуха в качестве объектов были выбраны стандартные резины на основе каучуков общего назначения, НК и СКИ-3, широко применяющихся в резиновой промышленности. Промышленная рецептура резиновой смеси на основе СКИ-3 для изготовления каркаса грузовых шин «R» в качестве стабилизатора содержит диафен ФП.

В табл. 2 представлены исходные механические показатели вулканизатов, содержащих исследуемые стабилизаторы, коэффициенты сохранения прочности K_f и относительного удлинения K_e после термоокислительного старения (100 °С, 216 ч, воздух). Исследованные в резиновой смеси данной рецептуры стабилизаторы МШ-8, МШ-27 и МШ-57 обеспечивают защиту вулканизатов на уровне диафена ФП, тогда как МШ-66 превосходит по эффективности как новые стабилизаторы, так и диафен ФП.

Таблица 2

Изменение механических показателей наполненных вулканизатов каркасного типа на основе СКИ-3 после старения

Показатель	Без стабилизатора	Диафен ФП	МШ-8	МШ-27	МШ-57	МШ-66
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	7,3	7,6	7,2	7,8	7,4	7,6
Условная прочность при растяжении, МПа	20,0	19,8	19,2	21,0	20,2	21,5
K_f	0,30	0,36	0,32	0,35	0,35	0,48
Относительное удлинение при разрыве, %	400,0	390,0	410,0	400,0	440,0	410,0
K_e	0,40	0,43	0,42	0,43	0,45	0,63

Промышленная рецептура резиновой смеси на основе НК в качестве стабилизаторов содержит диафен ФП (1,0 масс. ч.) и сантофлекс-13 (1,0 масс. ч.). Нами была проведена их полная или частичная замена исследуемыми стабилизаторами класса ПЗА.

В табл. 3 приведены механические показатели вулканизатов, а также коэффициенты K_f и K_e после старения (100 °С, 216 ч, воздух) в зависимости от природы и содержания стабилизаторов. Из этих данных следует, что введение ПЗА в эластомерную композицию не влияет на жесткость вулканизатов; значения напряжения при удлинении 300 % практически не отличаются. В то же время значения условной прочности при растяжении несколько возрастают, например при введении МШ-66 (2,0 масс. ч.) – на 24 %. После проведенного термоокислительного старения выявлено, что прямая замена комбинации диафен ФП + сантофлекс-13 соединениями класса ПЗА не обеспечивает защиту резин на требуемом уровне. На рис. 3–5 представлены зависимости коэффици-

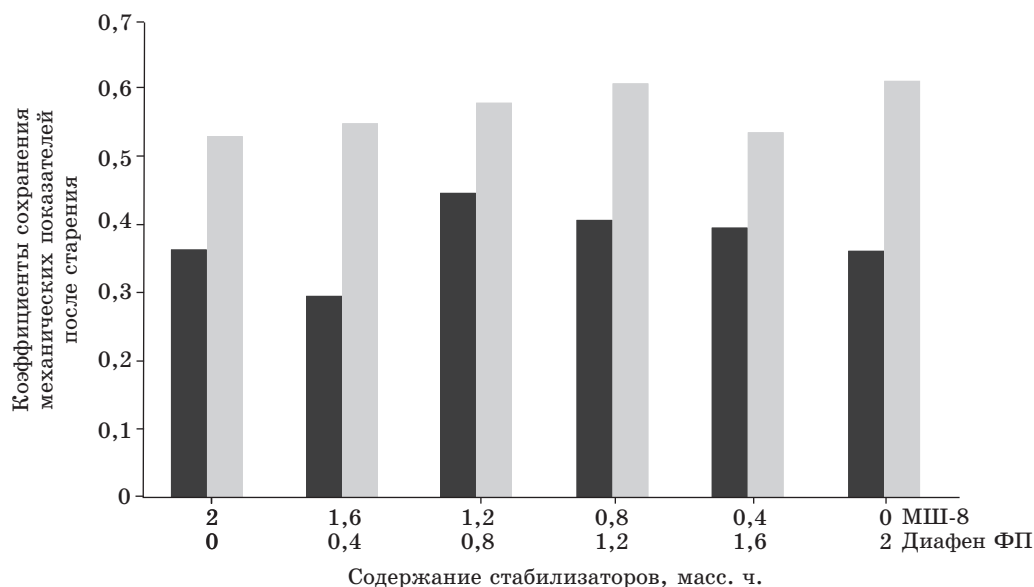


РИС. 3. Зависимость коэффициентов сохранения механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + МШ-8: ■ – по условной прочности при растяжении, ■ – по относительному удлинению при разрыве

ентов сохранения механических показателей вулканизатов от соотношения компонентов в комбинации диафена ФП и исследуемых стабилизаторов – МШ-8, МШ-27 и МШ-66.

Таблица 3

Изменение механических показателей наполненных вулканизатов протекторного типа на основе НК после старения

Показатель	Без стабилизатора	Диафен ФП (1,0) + сантофлекс-13 (1,0)	Тип и содержание стабилизатора, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука					
			МШ-8		МШ-57		МШ-66	
			1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	8,0	8,7	8,3	8,5	8,4	8,2	8,4	8,5
Условная прочность при растяжении, МПа	18,2	22,0	21,7	20,8	19,5	21,9	20,4	22,5
K_f	0,18	0,47	0,30	0,37	0,30	0,21	0,32	0,38
Относительное удлинение при разрыве, %	510,0	500,0	480,0	470,0	490,0	500,0	470,0	490,0
K_e	0,45	0,62	0,58	0,53	0,66	0,45	0,49	0,55

Представленные диаграммы свидетельствуют о том, что наибольшую эффективность проявляют комбинации диафен ФП + МШ-8 и диафен ФП + МШ-66, обеспечивая более высокие значения K_f и K_e . Для комбинаций диафен ФП + МШ-8 и диафен ФП + МШ-66 оптимальными являются соотношения 2 : 3 и 3 : 2, которые позволяют обеспечить вулканизатам более эффективную защиту по сравнению с индивидуальным диафеном ФП.

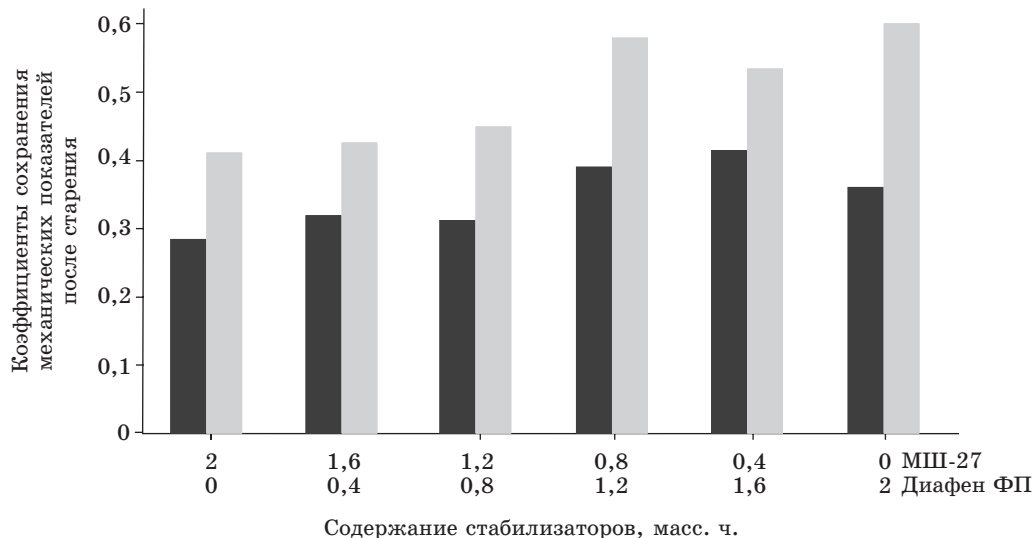


РИС. 4. Зависимость коэффициентов сохранения механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + МШ-27: ■ – по условной прочности при растяжении, ■ – по относительному удлинению при разрыве

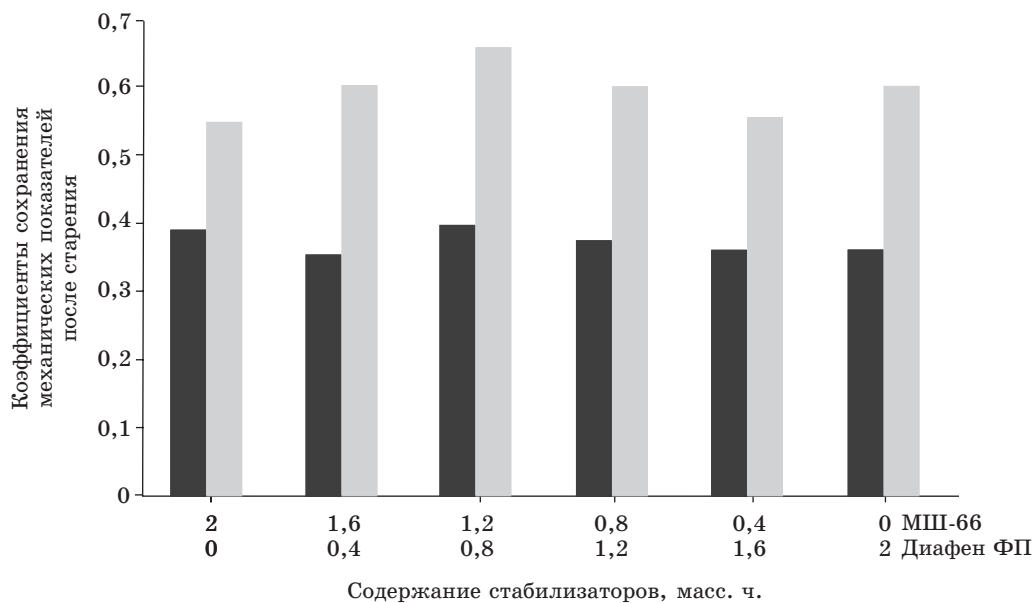


РИС. 5. Зависимость коэффициентов сохранения механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК от соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + МШ-66: ■ – по условной прочности при растяжении; ■ – по относительному удлинению при разрыве

2.3. Влияние стабилизаторов на энергию активации термоокислительной деструкции и величину теплового эффекта при высокотемпературном окислении наполненных резин

Сравнительная оценка эффективности исследуемых ПЗА в комбинации с промышленным диафеном ФП в процессе термоокислительного старения осуществлялась с помощью термогравиметрического анализа.

Расчет энергии активации термоокислительной деструкции (E_d) проводили по данным динамической термогравиметрии по методу Бройдо [13, 14].

На рис. 6 кривые 1–3 отражают влияние соотношения компонентов в комбинациях диафена ФП и ПЗА, прямая 4 показывает максимальное значение энергии активации термоокислительной деструкции E_d , которое обеспечивает комбинация промышленных стабилизаторов диафен ФП + сантофлекс-13 (общее содержание стабилизаторов в каждой комбинации – 2,0 масс. ч.).

Увеличение содержания диафена ФП в комбинациях с ПЗА способствует повышению E_d . Комбинация диафен ФП + МШ-27 в большей степени уступает комбинации промышленных стабилизаторов по сравнению с другими исследуемыми комбинациями, что согласуется с данными изменения механических показателей после старения резин. Комбинация диафен ФП + МШ-66 по значениям E_d наиболее близко находится от полученного максимального значения для резины с промышленными стабилизаторами, в частности при соотношении компонентов 3 : 2.

Кроме того, были получены данные после термоокислительного старения при $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 ч на воздухе. В табл. 4 представлены значения ΔE_d , т. е. разность между исходной E_d и E'_d после проведенного старения образцов.

Учитывая, что погрешность определения E_d составляет ± 1 кДж/моль, можно сделать вывод, что ΔE_d для всех исследованных резин находится фак-

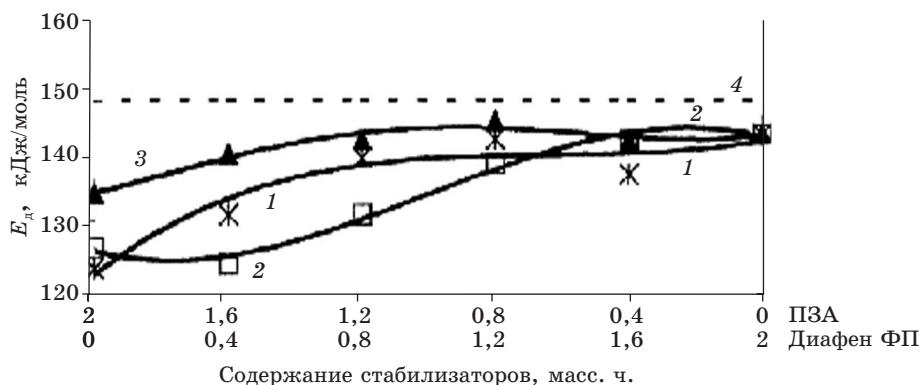


РИС. 6. Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции наполненных вулканизатов на основе НК от состава стабилизирующей системы: 1 – диафен ФП + МШ-8, 2 – диафен ФП + МШ-27, 3 – диафен ФП + МШ-66, 4 – диафен ФП (1,0 масс. ч.) + сантофлекс-13 (1,0 масс. ч.)

тически на одном уровне. Исключение составляют индивидуально введенные МШ-8 и МШ-66. Эти выводы несколько отличаются от сделанных ранее при сравнении K_f и K_g после термоокислительного старения (100 °С, 216 ч, воздух). Это объясняется тем, что при применении дериватографии после старения высокотемпературное окисление накладывается на уже частично разрушенный эластомер, поэтому поведение стабилизаторов может резко измениться за счет участия в цепном процессе окисления продуктов разложения стабилизаторов и других ингредиентов, входящих в эластомерную композицию.

Таблица 4

Изменение энергии активации ΔE_d в результате термоокислительного старения резин

Тип стабилизирующей системы	ΔE_d , кДж/моль
диафен ФП + сантофлекс-1 З (1 : 1)*	11
диафен ФП	12
МШ-8	15
диафен ФП + МШ-8 (1 : 4)	14
– // – (1 : 1)	13
– // – (3 : 2)	12
– // – (4 : 1)	13
МШ-66	14
диафен ФП + МШ-66 (1 : 4)	12
– // – (1 : 1)	12
– // – (3 : 2)	11
– // – (4 : 1)	13

* В скобках даны соотношения компонентов.

Методом ДСК были получены данные, позволяющие оценить влияние стабилизаторов на величину теплового эффекта при термическом окислении наполненных резин.

В табл. 5 приведены значения температуры начала окисления ($T_{н.ок}$), а также тепловой эффект термического окисления (Q_d) для резин на основе СКИ-3, позволяющие судить о том, способствуют ли исследуемые стабилизаторы смещению начала интенсивного окисления вулканизата в область более высоких температур и насколько глубоко проходит экзотермический процесс деструкции.

Таблица 5

Тепловые характеристики процесса окисления наполненных вулканизатов на основе СКИ-3 и НК

Тип стабилизатора	Содержание стабилизатора, масс. ч.	$T_{н.ок}$, °С	Q_d , Дж/г
СКИ-3			
Без стабилизатора	–	314	154
диафен ФП	1,0	321	144
МШ-8	1,0	325	151
МШ-57	1,0	323	119
МШ-66	1,0	320	126
НК			
без стабилизатора	–	322	164
диафен ФП + сантофлекс-13	2,0	326	131
диафен ФП	2,0	323	140
МШ-8	1,0	324	144
	2,0	319	138
МШ-57	1,0	331	118
	2,0	321	142
МШ-66	1,0	326	141
	2,0	351	129

Приведенные выше данные показывают, что введение стабилизаторов независимо от их структуры способствует сдвигу начала процесса интенсивного окисления и разложения в область более высоких температур, а также снижению экзотермического эффекта при деструкции макромолекул каучука, что свидетельствует о меньшей степени деструкции эластомера.

Влияние соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + МШ-8 на величину экзотермического эффекта при высокотемпературном окислении наполненного вулканизата на основе НК отражает рис. 7. Пунктирная линия 2 соответствует Q_d , выделяющейся при деструкции резины, содержащей комбинацию промышленных стабилизаторов диафен ФП + сантофлекс-13.

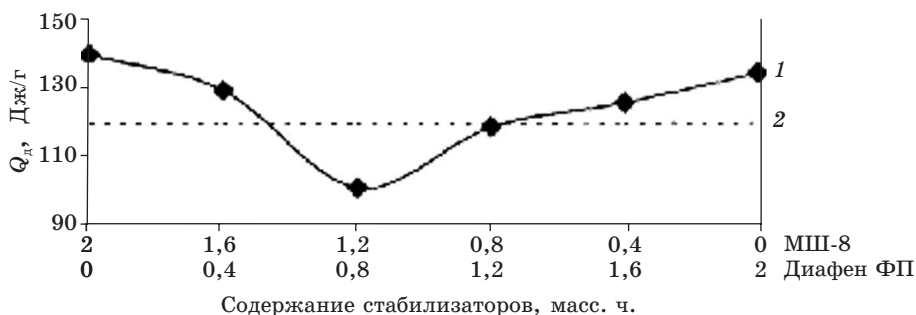


РИС. 7. Зависимость величины экзотермического эффекта при термоокислении наполненных вулканизатов на основе НК от состава стабилизирующей системы:

1 – диафен ФП + МШ-8, 2 – диафен ФП

2.4. Влияние стабилизаторов на разрушение резин в температурно-силовом поле

Существует ряд методов оценки эффективности стабилизаторов полимерных материалов: по начальной скорости снижения молекулярной массы полимера; увеличению периода индукции окисления; степени сохранения прочности и относительного удлинения при разрыве; накоплению карбоксильных и карбонильных групп при тепловом старении полимера и др. Определенный интерес представляет собой вопрос о влиянии стабилизации на долговечность резиновых изделий. Для решения этого вопроса был использован экспресс-метод оценки долговечности эластомерных композиций [15].

Особенностью метода является проведение термоокислительной деструкции эластомерных композиций в низкотемпературном интервале: от комнатной температуры до температур релаксационного λ -перехода в эластомерах, и при дополнительном наложении поля одноосного растягивающего механического напряжения, ускоряющего деструктивные процессы. λ -Процессы релаксации (обычно их три – $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) наблюдаются выше температуры стеклования для спитых и неспитых эластомеров. Энергия активации всех λ -процессов для данного эластомера одинакова (30–60 кДж/моль) и совпадает с энергией активации вязкого течения линейного эластомера. Эти процессы связаны с подвижностью упорядоченных структур элементов, характерных для надсегментальных и надмолекулярных структур. После λ -перехода (перестройки структурных элементов) повышается температуростойкость резин, скорость снижения разрушающего напряжения с повышением температуры замедляется, процесс термоокислительной деструкции протекает с большей энергией активации U_0 . В связи с этим было проведено разрушение резин в низкотемпературном интервале.

Экспресс-метод включает эмпирическую формулу, связывающую долговечность резин τ с энергией активации их деструкции U_0 , определяемую из температурной зависимости разрушающего напряжения:

$$\tau = 10^{(U_0)} e^{U_0/RT}.$$

Для термопластичных материалов было показано, что U_0 может быть критерием эффективности стабилизаторов [16]. На рис. 8 представлена полученная температурная зависимость разрушающего напряжения (σ_p) для наполненных вулканизатов на основе НК.

Из рисунка видно, что с повышением температуры для всех образцов σ_p снижается, т. к. при более высоких температурах процессы термоокислительной деструкции ускоряются.

Из зависимости $\sigma_p(T)$ линейной экстраполяцией к оси температур были найдены значения T_0 и рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции резин U_0 и их долговечность при температуре 40 °С и 50 °С (τ_{40° , τ_{50°), значения которых приведены в табл. 6. Следует отметить, что при введении стабилизаторов скорость снижения σ_p замедляется, а значения T_0 повышаются.

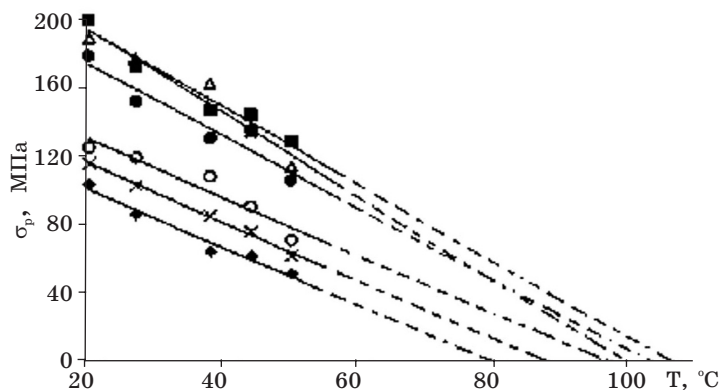


РИС. 8. Температурная зависимость разрушающего напряжения резин на основе НК, содержащих различные типы стабилизирующих систем:

- ◆ — без стабилизатора, ■ — диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1),
- △ — диафен ФП, × — МШ-8, ○ — диафен ФП + МШ-8 (2 : 3),
- — диафен ФП + МШ-8 (3 : 2)

Таблица 6

Долговечность эластомерных композиций на основе НК

Тип стабилизирующей системы	σ_p при 18 °С, МПа	U_0 , кДж/моль	τ_{40° , годы	τ_{50° , годы
Без стабилизатора	112,0	92,8	29	10
Диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1)	199,0	99,1	65	20
Диафен ФП	198,6	97,7	54	17
МШ-8	117,8	94,3	35	12
Диафен ФП + МШ-8 (2 : 3)	126,9	96,6	47	15
Диафен ФП + МШ-8 (3 : 2)	180,1	98,4	59	18

Видно, что с введением стабилизатора U_0 значительно возрастает, причем это зависит от эффективности стабилизирующей системы, которая была определена ранее с помощью других методов. Показано, что наиболее высокие показатели долговечности имеет серийная резина, содержащая комбинацию высокоэффективных промышленных стабилизаторов диафена ФП и сантофлекса-13. Комбинация диафен ФП и МШ-8 при соотношении 2 : 3 занимает промежуточное место между образцами сравнения, а при соотношении 3 : 2 показатели долговечности приближаются к показателям комбинации промышленных стабилизаторов.

2.5. Усталостная выносливость резин в присутствии ПЗА

Основная масса выпускаемых промышленностью резин идет на изделия, работающие в динамических условиях, поэтому при исследовании новых стабилизаторов необходимо определять их влияние на противоусталостные

свойства резин. Для выяснения влияния ПЗА на усталостную выносливость резин были исследованы ненаполненные и наполненные вулканизаты на основе НК. В ходе исследований было показано, что при введении ПЗА в индивидуальном виде в ненаполненный каучук усталостная выносливость N_p (тыс. циклов) резин при $\epsilon_{\text{дин.}} = 200\%$ находится на уровне нестабилизированного НК. По-видимому, это можно объяснить относительно высокими значениями молекулярных масс исследуемых добавок, а следовательно, низкой по сравнению с диафеном ФП диффузионной способностью. Для повышения усталостной выносливости резин, содержащих ПЗА, был введен в различных дозировках диафен ФП, известный как высокоэффективный про-тивоутомитель.

Из рис. 9 видно, что смесь диафен ФП + МШ-27 повышает усталостную выносливость резин по сравнению с индивидуальным диафеном ФП. В данном случае стабилизатор МШ-27 играет роль синергиста в отличие от МШ-55.

Эффективность соединений класса ПЗА была оценена также при многократных деформациях наполненных резин. Результаты исследования смесей диафена ФП и ПЗА в наполненных резинах на основе НК представлены на рис. 10.

Следует отметить, что в отличие от ненаполненных резин на основе НК комбинация диафен ФП + МШ-27 проявляет наименьшую эффективность. Этот факт можно объяснить возможной адсорбцией МШ-27 техническим углеродом, входящим в резиновую смесь. Наибольшую эффективность проявила комбинация диафен ФП + МШ-66 при всех соотношениях компонентов (N_p резин в этом случае значительно выше, чем у резин, содержащих комбинацию промышленных стабилизаторов).

Известно, что N_p зависит от режима нагружения и с уменьшением амплитуды деформации растет. Так как при эксплуатации шин режимы нагружения $\epsilon_{\text{дин.}} \ll 200\%$, была оценена эффективность ПЗА при многократных деформациях наполненных резин в режиме нагружения $\epsilon_{\text{дин.}} = 100\%$.

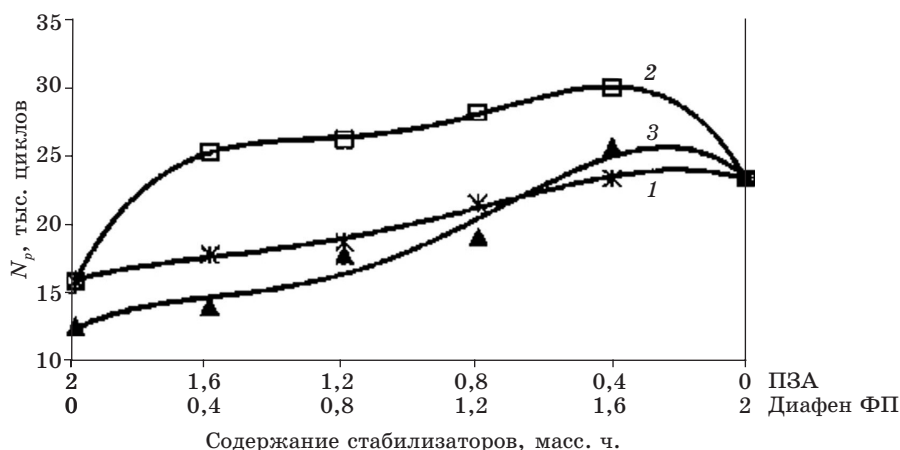


РИС. 9. Влияние соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость стандартных резин на основе НК:

1 - диафен ФП + МШ-8, 2 - диафен ФП + МШ-27, 3 - диафен ФП + МШ-55

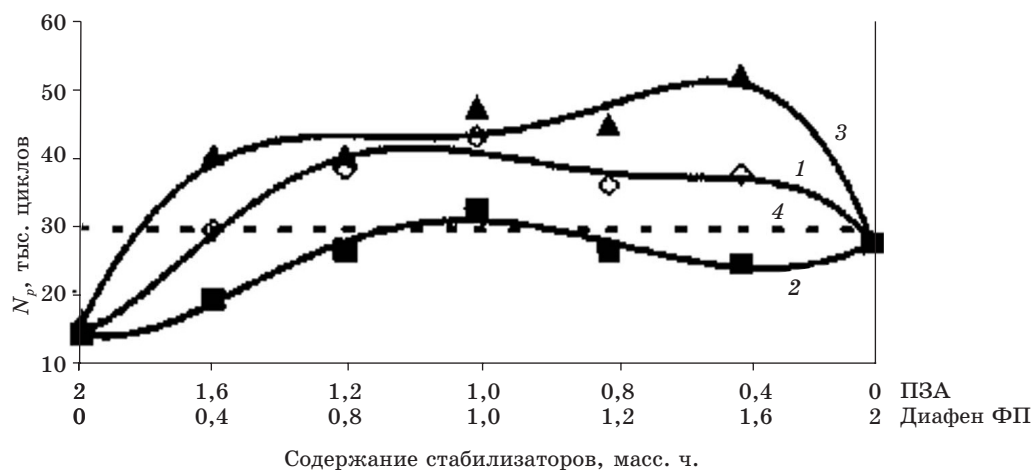


РИС. 10. Влияние соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК:
1 – диафен ФП + МШ-8, 2 – диафен ФП + МШ-27, 3 – диафен ФП + МШ-66,
4 – диафен ФП + сантофлекс-13 (1 : 1)

В данном режиме нагружения подтверждается целесообразность использования смеси диафен ФП + МШ-66, которая обеспечивает вулканизатам на основе НК больший показатель N_p , чем комбинация промышленных стабилизаторов (N_p повышается на 45–60 %).

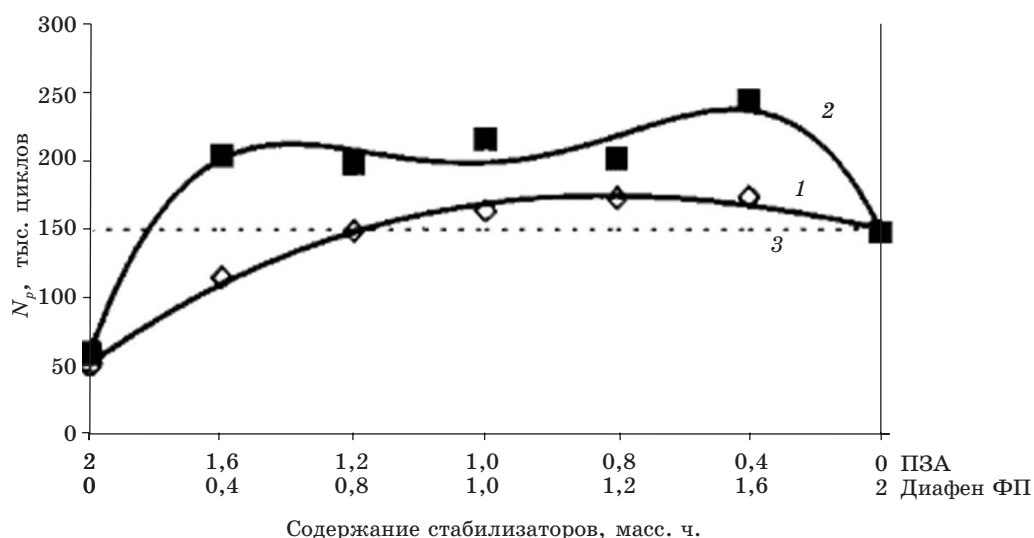


РИС. 11. Влияние соотношения компонентов в комбинации диафен ФП + ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК при $\epsilon_{\text{дин.}} = 100\%$:
1 – диафен ФП + МШ-8, 2 – диафен ФП + МШ-66, 3 – диафен ФП + сантофлекс-13

2.6. Влияние ПЗА на фото- и озоностойкость

Наиболее характерными признаками светового старения являются изменение окраски, блеска, появление трещин и других дефектов на поверхности резин, причем действие света становится особенно быстро заметным на тонкостенных изделиях. Массивные изделия также подвержены деструкции вследствие так называемого последействия света, когда процесс окисления после прекращения УФ-облучения распространяется в глубь образца даже с большей скоростью, чем при термическом окислении [17].

Так как в условиях эксплуатации резинотехнических изделий световое воздействие является негативным фактором в процессах деструкции полимеров, было исследовано влияние ПЗА на фотостойкость ненаполненных НК и наполненных СКИ-вулканизатов. Эффективность ПЗА на фотостойкость ненаполненных и наполненных резин приведена в табл. 7, 8.

Таблица 7

Влияние типа стабилизатора на изменение механических характеристик ненаполненных НК-вулканизатов в процессе фотоокисления

Стабилизатор	K_f	K_ε
Без стабилизатора	0,42	0,56
Диафен ФП	0,70	0,80
МШ-8	0,75	0,80
МШ-27	0,70	0,75
МШ-47	0,74	0,84
МШ-57	0,88	0,86
МШ-66	0,73	0,86

Таблица 8

Влияние типа стабилизатора на изменение механических характеристик наполненных СКИ-3-вулканизатов в процессе фотоокисления

Стабилизатор	K_f	K_ε
Без стабилизатора	0,64	0,81
Диафен ФП	0,87	0,97
МШ-8	0,87	0,98
МШ-27	0,89	0,98
МШ-47	0,86	0,94
МШ-57	0,94	0,94
МШ-66	0,89	0,98
Диафен ФП + МШ-66 (1 : 4)*	0,86	0,94
Диафен ФП + МШ-66 (2 : 3)	0,85	0,95
Диафен ФП + МШ-66 (3 : 2)	0,84	0,96
Диафен ФП + МШ-66 (4 : 1)	0,85	0,93

* В скобках даны соотношения компонентов в композиции.

Из данных таблиц видно, что введение стабилизаторов позволяет существенно повысить стойкость как модельных, так и наполненных вулканизатов к световому старению.

При наполнении резин техническим углеродом главная роль при защите от фотоокисления отводится последнему, так как он является сильнейшим светофильтром. Однако стабилизаторы повышают общую эффективность наполненных резин, причем наиболее эффективным из исследуемой серии является МШ-57 с наименьшей молекулярной массой, т. е. при выборе соединений класса ПЗА для фотостабилизации резин необходимо учитывать молекулярную массу стабилизатора.

Из результатов испытаний следует, что в процессе фотоокисления ненаполненных резин ПЗА обеспечивают более эффективную защиту по сравнению с диафеном ФП. В наполненных резинах при введении комбинаций диафен ФП + ПЗА явного антагонизма выявлено не было, что позволяет применять эти стабилизаторы совместно с промышленными для защиты резин, эксплуатирующихся на свету.

Озонное старение представляет собой важнейший фактор общего процесса старения резин в атмосферных условиях, в особенности для резин в напряженном состоянии. Для определения озонозащитных свойств синтезированных стабилизаторов были исследованы вулканизаты на основе СКИ-3.

На рис. 12, 13 приведена зависимость озоностойкости резин от содержания стабилизатора при различных концентрациях озона.

Можно видеть, что с увеличением концентрации озона стойкость к растрескиванию снижается, а повышение дозировки диафена ФП положительно влияет на озоностойкость резин, тогда как изменение дозировки ПЗА практически не отражается на эффективности их действия при рассматриваемом виде старения. Очевидно, что в защите резин от озонного старения исследуемые соединения класса ПЗА существенно уступают диафену ФП. Поэтому представляло интерес исследовать комбинации диафена ФП и ПЗА в наполненных ре-

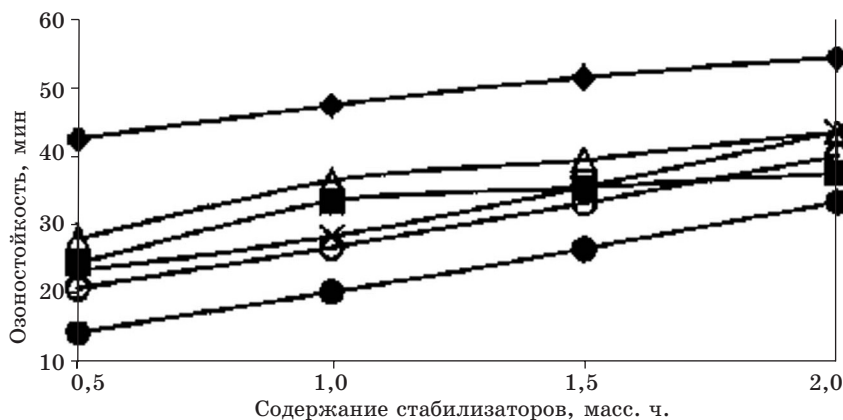


РИС. 12. Зависимость озоностойкости ненаполненных вулканизатов на основе СКИ-3 от содержания стабилизатора при концентрации озона $5 \cdot 10^{-4}$ об. %:

◆ — диафен ФП, ■ — МШ-8, △ — МШ-11, × — МШ-25, ○ — МШ-26, ● — МШ-27

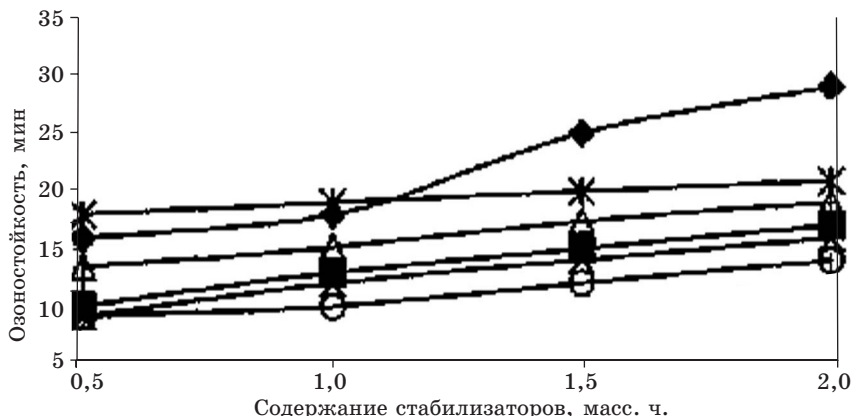


РИС. 13. Зависимость озоностойкости ненаполненных вулканизатов на основе СКИ-3 от содержания стабилизатора при концентрации озона $1 \cdot 10^{-3}$ об. % :
 ◆ – диафен ФП, ■ – МШ-8, △ – МШ-11, × – МШ-25, * – МШ-26, ○ – МШ-27

знах, используя промышленную рецептуру резин на основе НК + СКД, при этом была произведена замена промышленных ингредиентов ацетонанила Р и частично диафена ФП стабилизатором МШ-66. Результаты исследований озоностойкости наполненных резин приведены в табл. 9.

Таблица 9

Озоностойкость наполненных резин на основе НК + СКД при температуре 40 °С и концентрации озона $5 \cdot 10^{-7}$ об. %

Тип стабилизирующей системы	$\tau_{и}$, ч
Без стабилизатора	8
Диафен ФП + ацетонанил Р (1 : 1)**	160
Диафен ФП + МШ-66 (1 : 4)	160*
– // – (2 : 3)	160*
– // – (3 : 2)	160*
– // – (4 : 1)	160*

Примечания: $\tau_{и}$ – время до появления первых трещин на поверхности образца; * время, по истечении которого трещины не появились; ** в скобках даны соотношения компонентов.

Как видно из табл. 9, на нестабилизированном образце резины после озонного старения трещины появляются уже через 8 ч; на образце, содержащем промышленную комбинацию диафен ФП + ацетонанил Р (1 : 1) – через 160 ч; на образцах, содержащих комбинацию диафен ФП + МШ-66 при всех соотношениях через 160 ч трещин обнаружено не было.

Таким образом, показано, что на ненаполненных образцах ПЗА в индивидуальном виде при защите резин от озонного старения уступают диафену ФП, при-

чем увеличение дозировки стабилизатора класса ПЗА практически не оказывает влияния на время до появления первых трещин на поверхности образца. Высокую по сравнению с ПЗА эффективность диафена ФП при защите резин от данного вида старения можно объяснить более высокой константой скорости реакции образования нитроксильного радикала. При испытании наполненных резин на основе промышленных рецептур комбинации диафен ФП + ПЗА позволяют повысить озоностойкость эластомерных композиций по сравнению с комбинацией промышленных стабилизаторов диафен ФП + ацетонанил Р.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методы синтеза пространственно-затрудненных аминов и с помощью различных методов определен ряд перспективных ПЗА для стабилизации эластомерных композиций.

Показана высокая эффективность комбинаций стабилизаторов МШ-8 и МШ-66 с диафеном ФП в наполненных резинах каркасного, протекторного и боковинного типов. В условиях термоокислительного старения стабильность материала в присутствии разработанных комбинаций стабилизаторов достигается за счет дополнительной рекомбинации алкильных макрорадикалов с нитроксильными радикалами ПЗА и возможности последних многократно регенерироваться, обрывая большое количество цепей окисления.

Установлено, что введение ПЗА в индивидуальном виде не приводит к значительному повышению усталостной выносливости стандартных резин, причем увеличение содержания стабилизаторов практически не влияет на данный показатель. Однако при введении комбинаций диафен ФП + ПЗА наблюдается значительное повышение усталостной выносливости по сравнению с резинами, содержащими промышленные стабилизаторы.

Показано, что в процессе фотоокисления ненаполненных резин ПЗА обеспечивают более эффективную защиту по сравнению с диафеном ФП. В наполненных резинах при введении комбинаций диафен ФП + ПЗА не выявлен их антагонизм, что позволяет применять эти стабилизаторы совместно для защиты резин, эксплуатирующихся на свету.

Установлено, что при защите ненаполненных резин от озонного старения ПЗА в индивидуальном виде уступают диафену ФП. При испытании наполненных резин комбинации диафен ФП + ПЗА позволили повысить озоностойкость эластомерных композиций по сравнению с промышленными стабилизаторами.

Таким образом, в результате исследований был определен ряд эффективных стабилизаторов полимеров класса пространственно-затрудненных аминов и даны рекомендации по внедрению технологии их получения в промышленное производство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П. и др. // Полимерные композиты-98: Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. Гомель, 1998. С. 85.
2. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П. и др. // Химия и химическая технология: Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Мн., 1998. Вып. VI. С. 29.

3. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Монаева Л. Ф. и др. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы конф. Белорус. гос. технол. ун-та. Мн., 1998. С. 169.
4. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П. и др. // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. Мн., 1998. Т. 2, № 2. С. 449.
5. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П. и др. // Проблемы шин и резинокордных композитов: Материалы симпоз. НИИШП. М., 1999. С. 221.
6. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Кудинова Г. Д., Шашок Ж. С. // Каучук и резина. 1999. № 6. С.12.
7. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П. и др. // Материалы, технологии, инструменты. 2000. Т. 5. № 3. С.47.
8. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-техн. н. 2000. № 4. С. 47.
9. Прокопчук Н. Р., Свибович И. Н., Прокопович В. П. и др. // Химия и химическая технология: Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Мн., 2000. Вып. VIII. С. 17.
10. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П. и др. // Материалы, технологии, инструменты. 2001. Т. 6, № 2. С. 20.
11. Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов: Обзорн. инф. / Сер. химикаты для полимерных материалов. М., 1983.
12. Синтез и области применения триацетонамина: Обзорн. инф. / Сер. вспомогательные вещества для полимерных материалов. М., 1977.
13. Broido A. A. // J. Polym. Sci. 1969. Pt. A. 2. Vol. 7, № 10. P. 1761.
14. Прокопчук Н. Р. // Пласт. массы. 1983. № 10. С. 24.
15. Пат. 2468 РБ, МКИ G 01 N 33/44.
16. Молотков А. П. Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов. Мн., 1982. С. 192.
17. Попов А. А., Парфенов В. М., Крашенникова Г. А., Заиков Г. Е. // Высокомолекул. соед. 1988. Т. 30, № 3. С. 656.