

Выводы

Экспериментальные данные, описываемые соотношением Кольрауша, могут быть также аппроксимированы логарифмическими соотношениями (6) в интервалах, лежащих между не слишком малыми и не слишком большими временами. При этом, степенной закон ползучести представляет собой приближение соотношения Кольрауша, справедливого в тем большем интервале времен, чем меньше величина b , т. е. чем меньше скорости протекания релаксационных процессов.

При обработке экспериментальных данных по ползучести для кристаллических полиэтилена и полихлортрифтотилена в полулогарифмических координатах обнаружено влияние длительности проведения эксперимента на монотонный ход релаксационных кривых, что, по-видимому, может быть связано с наличием в образцах многообразия форм их кристаллической структуры.

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
29 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Бородин, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A10, 2256, 1968.
2. А. С. Колбаковский, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 12, 194, 1950.
3. А. П. Бронский, Прикладная математика и механика, 5, 132, 1941.
4. В. И. Павлов, Диссертация, 1965.
5. А. М. Никольский, Пласт. массы, 1963, № 11, 50.
6. Л. А. Кантор, Диссертация, 1968.
7. W. N. Findley, G. Khosla, SPE Journal, 12, 20, 1956.
8. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 6, 1132, 1964.
9. Л. З. Роговина, Диссертация, 1965.

УДК 66.094.38:678.01:(53+54)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТИВООКИСЛИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬДЕГИДНОГО КАУЧУКА

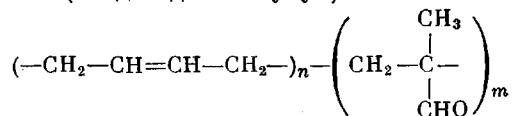
А. М. Шах-Пароньянц, В. Г. Эпштейн, З. М. Румянцева

Одним из основных направлений в области стабилизации полимерных материалов является изыскание ингибиторов цепных процессов окисления. Многочисленные опыты по синтезу и исследованию противоокислителей свидетельствуют о сложном механизме их действия, но основным остается тот факт, что эти вещества, действуя на свободные радикалы, прекращают развитие дальнейших процессов окисления [1, 2].

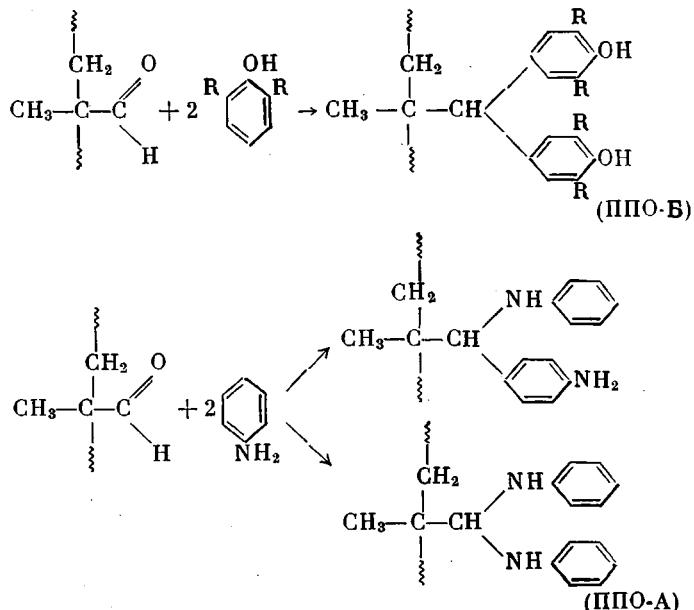
Применяемые обычно низкомолекулярные противоокислители, в частности, вторичные ароматические амины, не препятствуют деструкции молекулярной сетки вулканизата. В связи с этим, является перспективным синтез высокомолекулярных противоокислителей, в которых ингибирующая группа входит в состав молекулы полимера [3]. Каргин [4] высказал предположение, что полимерные противоокислители, вступая в химическое взаимодействие с перекисными соединениями и распадающейся молекулой полимера, обрывают дальнейший процесс окисления без уменьшения молекулярного веса полимера и деструкции трехмерной сетки вулканизата. Полимерные противоокислители обеспечивают хорошую совместимость с каучуком, исключают миграцию на поверхность, позволяют моделировать полимерную цепь стабилизируемого материала. Для получения полимерных противоокислителей представляет интерес применение каучуков с функциональными группами, благодаря которым можно осуществить химические реакции модификации полимеров с рядом веществ.

Известно, что алкилфенолы и продукты аминоальдегидной конденсации являются противоокислителями каучуков и резин.

Нами был выбран в качестве основы для реакций получения противоокислителей сополимер бутадиена и метакролеина, содержащий активные альдегидные группы (альдегидный каучук):



По аналогии с известными химическими реакциями альдегидов с фенолами и аминами [5] проведены реакции альдегидного каучука с амином и двухзамещенным бутилфенолом по следующей предполагаемой схеме:



Данные продукты являются полимерными противоокислителями (ППО), действующими по механизму, аналогичному для низкомолекуляр-

Таблица 1

Характеристика ненаполненных вулканизатов на основе НК с различными противоокислителями

Показатель	Тип противоокислителя				
	без добавки	П-23	неозон Д	ППО-А	ППО-Б
Модуль при 300%-ном удлинении, кГ/см ²	23	22	20	28	25
Сопротивление разрыву, кГ/см ²	220	227	230	250	245
Относительное удлинение, %	760	730	740	700	720
Коэффициент старения после 72 час. при 70°:					
по сопротивлению разрыву	0,86	0,89	0,93	1,0	1,0
по относительному удлинению	0,85	0,87	0,86	0,93	0,85
То же, при 100°:					
по сопротивлению разрыву	0,05	0,07	0,14	0,60	0,75
по относительному удлинению	0,3	0,45	0,40	0,56	0,60
Коэффициент температуростойкости при 100°:					
по сопротивлению разрыву	0,18	0,16	0,20	0,20	0,20
по относительному удлинению	0,58	0,40	0,5	0,54	0,5
Выносливость при многократном растяжении на приборе Де Маттиа при 100%-ном удлинении, тысячи циклов:					
до старения	180	187	212	265	300
после старения (48 час. при 100°)	140	148	160	250	300

ных противоокислителей аминного и фенольного типа, теория действия которых кратко изложена в обзорах [4, 6, 7].

Сополимер бутадиена и метакролеина синтезирован в лаборатории Ярославского НИИМСК с применением метакролеина, полученного по реакции Манниха из пропионового альдегида и формальдегида [8].

Каучук получен холодной эмульсионной полимеризацией [9]. Жесткость каучука в пределах 1000—1200 гс. Оптимальное содержание метакролеина в шихте выбрано равным 10%. В качестве замещенного фенола использовали 2,6-ди-трет.бутилфенол с т. пл. 36°. Описанные реакции осуществляли смешением продуктов на вальцах

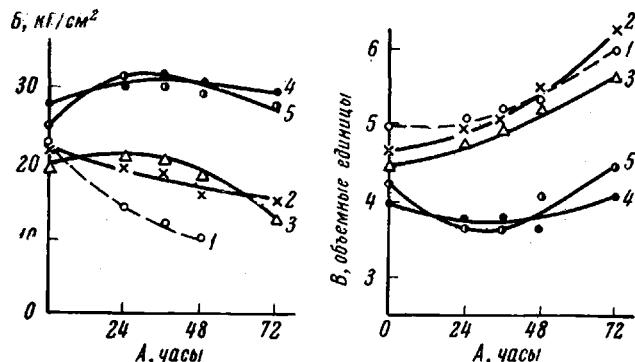


Рис. 1. Влияние типа противоокислителя на свойства ненаполненных вулканизатов из НК, подвергнутых старению при 100°:

1 — без противоокислителя; 2 — с П-23; 3 — с неозоном Д; 4 — с ППО-А; 5 — с ППО-Б. А — продолжительность прогрева, В — модуль при 300%-ном удлинении, В — равновесное набухание

при 70—80° в присутствии щавелевой кислоты, используемой в качестве катализатора реакции.

Полученные пленки выдерживали в термостате при 100° в течение 8 час., после чего экстрагировали спиртом непрореагировавшие компоненты. Изменение содержания альдегидных групп определяли методом оксимирования [10].

Эффективность ППО проверяли в смесях на основе натурального каучука (НК) параллельно с известными противоокислителями того же типа: фенил-β-нафтиламином (неозон Д) и три-трет.бутилфенолом (П-23) в количествах, эквивалентных содержанию активных атомов водорода.

Устойчивость вулканизатов к тепловому старению оценивали по изменению физико-механических свойств в статических условиях и в процессе многократных деформаций, а также по ползучести и химической релаксации в напряженном состоянии.

При анализе изменений прочностных свойств в процессе теплового старения обнаружено, что вулканизаты с ППО имеют более высокие коэффициенты старения при 70° и особенно при 100° (табл. 1). Полимерные противоокислители не влияют на однородность вулканизационной сетки; по температуростойкости вулканизаты равноценны.

Следует отметить также структурирующее действие ППО в процессе вулканизации и старения. Вулканизаты с ППО обладают большей прочностью и большим модулем при нормальных условиях; при старении модуль растет, а равновесное набухание уменьшается (рис. 1). Это свидетельствует об увеличении числа узлов пространственной молекулярной сетки.

Полимерные стабилизаторы понижают скорость изменения свойств вулканизатов в процессе прогрева.

Для выяснения характера действия ППО в химически напряженном состоянии исследовали релаксацию напряжения и ползучесть в воздушной среде при 130°.

ППО повышают стойкость к термоокислительной деструкции серных вулканизатов из НК (табл. 2, рис. 2). Константа скорости химической ре-

лаксации значительно ниже в присутствии ППО, что говорит о большей концентрации поперечных связей в вулканизационной сетке. Это подтверждается некоторым снижением максимального набухания после релаксации.

Уменьшение ползучести вулканизатов при старении в присутствии ППО (рис. 3) также говорит об эффективной стабилизации с их помощью молекулярных цепей каучука и вулканизационной сетки, так как приращение длины образца зависит от деструкции цепей, числа разорвавших-

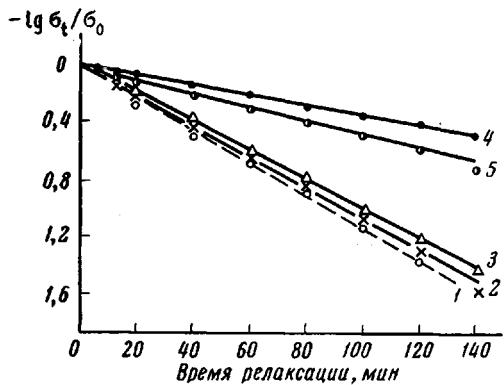


Рис. 2. Изменение скорости релаксации напряжения ненаполненных вулканизатов из НК в зависимости от типа противоокислителя (на воздухе при 130° и $\epsilon = 100\%$):

1 — без противоокислителя; 2 — П-23; 3 — неозон Д; 4 — ППО-А; 5 — ППО-Б

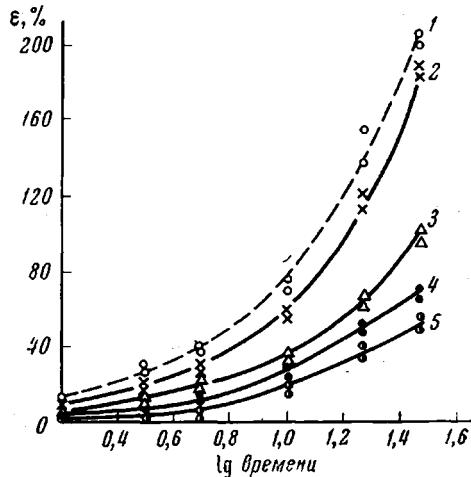


Рис. 3. Изменение относительной ползучести вулканизатов из НК в зависимости от противоокислителя (на воздухе при 130° и $\sigma = 30 \text{ Г/м}^2$):

1 — без добавки; 2 — П-23; 3 — неозон Д; 4 — ППО-Б; 5 — ППО-А; ε — относительная деформация

ся поперечных связей и перегруппировки образующихся дополнительных связей. Отношение остаточной деформации к общей для полимерных противоокислителей составляет 20—30%, а для низкомолекулярных — порядка 60—80%.

Данные о выносливости серных вулканизатов из НК, подвергнутых старению при динамических условиях (табл. 1), свидетельствуют об эффек-

Таблица 2

Влияние ППО на стабилизацию ненаполненных вулканизатов из НК при термоокислительном воздействии

Противоокислитель	Воздушная среда		
	константа релаксации, мин^{-1}	максимум набухания, %	
		до релаксации	после релаксации
Без добавки	$2,9 \cdot 10^{-2}$	410	576
П-23	$2,6 \cdot 10^{-2}$	430	514
Неозон Д	$2,3 \cdot 10^{-2}$	400	412
ППО-А	$7,8 \cdot 10^{-3}$	444	414
ППО-Б	$1,0 \cdot 10^{-2}$	500	453

тивном стабилизирующем действии ППО против термоокислительных процессов, происходящих при утомлении резин.

Сопротивление многократному растяжению у резин, содержащих ППО, заметно выше как в нормальных условиях, так и после старения по сравнению с обычными противоокислителями.

Экспериментально найденные преимущества ППО, подтверждающие взгляды, высказанные в литературе, можно объяснить, по-видимому, возможностью с их помощью сохранять молекулярную сетку вулканизата при окислении. ППО, реагируя с перекисями окисляющегося вулканизата, соединяют разрывающиеся молекулярные цепи. Причиной большей их эффективности может быть также лучшая совместимость с каучуком и отсутствие выцветания на поверхности.

Выводы

1. Синтезированы полимерные (высокомолекулярные) противоокислители, содержащие ингибирующую группу в молекуле полимера, на основе альдегидного каучука, аминов и двухзамещенных фенолов.

2. Выявлена большая эффективность полимерных противоокислителей по сравнению с низкомолекулярными противоокислителями того же типа: неозоном Д и П-23 в ненаполненных смесях из НК при утомлении и старении в ненапряженном и в химически напряженном состояниях.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
23 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
2. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, 1957.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсунова, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1961, 1966.
4. В. А. Каргин, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 6.
5. Э. И. Барг, Технология пластических масс, Госхимиздат, 1954, стр. 355.
6. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 242, 1966.
7. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 27.
8. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов и др., Авт. свид. 144164, 1962; Бюлл. изобретений, 1962, № 2, 17.
9. З. М. Румянцева, В. Г. Эпштейн, Э. Г. Лазарянц и др., Каучук и резина, 1964, № 6, 9.
10. R. C. Schulz, C. Fauth, W. Kegn, Makromolek. Chem., 20, 161, 1956.

УДК 678.01:53

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ИХ НАБУХАНИИ В ВОДЕ

*М. И. Каракина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева,
В. А. Каргин*

Ранее нами было показано, что проницаемость пленок не является единственным фактором, определяющим защитные свойства лакокрасочных покрытий [1, 2].

Обнаружение надмолекулярных структур в лакокрасочных пленках [3, 4] и установление влияния структурообразования на атмосфераустойчивость покрытий [5—7] дает основание полагать, что набухание пленок в воде и их водопроницаемость находятся в определенной зависимости от структурообразования.