

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

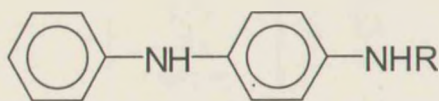
УДК 678.4.046/047

И. Н. СВИБОВИЧ, Н. Р. ПРОКОПЧУК, Г. Н. ЛЫСЕНКО, О. В. ШИРОКИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ  
АМИНОВ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ЭЛАСТОМЕРОВ

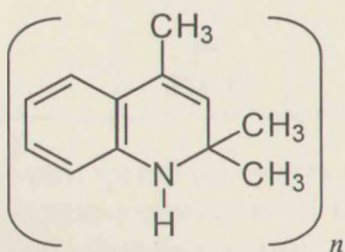
Эластомеры нуждаются в защите от различных факторов, воздействующих на них как в процессе эксплуатации, так и в процессах переработки и хранения. Введение химических соединений, конкурирующих в реакциях макромолекул с кислородом и озоном, а также обрывающих кинетические цепи окисления, — одна из обязательных операций в технологии переработки эластомеров, позволяющая повысить сроки эксплуатации изделий.

Ассортимент производимых и используемых в странах СНГ стабилизаторов шинных резин весьма консервативен. В основном это производные *n*-фенилендиамин — диафен ФП (N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин; IPPD) и сантофлекс-13 ((N-1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*n*-фенилендиамин; 6PPD), а также продукт конденсации ацетона и анилина — ацетонанил Р (олигомер 2,2,3-триметил-1,2-дигидрохинолина).



диафен ФП (IPPD)  
R = CH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; M = 226;  
T<sub>пл</sub> = 80,5 °C

сантофлекс-13 (6PPD)  
R = CH (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub> CH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; M = 268;  
T<sub>пл</sub> = 50 — 80 °C



ацетонанил Р  
*n* = 2—4  
M<sub>мономера</sub> = 173;  
T<sub>пл</sub> = 60 — 110 °C

Диафен ФП и сантофлекс-13 являются антиозонантами, противоутомителями и антиоксидантами, т. е. защищают резины от воздействия озона, многократных деформаций и высоких температур; ацетонанил Р — антиоксидант и атиозонант, эффективность его повышается в сочетании с диафеном ФП и сантофлексом-13.

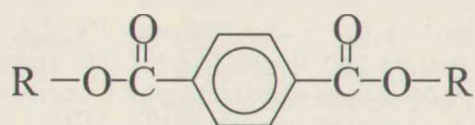
Стабилизаторы IPPD и 6PPD, наряду с высокой эффективностью в процессе стабилизации, обладают серьезными недостатками — высокой летучестью и вымываемостью из полимерной матрицы. Указанные непроизводительные расходы стабилизаторов отрицательно сказываются на сохранении свойств резин во времени. В связи с вышесказанным проблема поиска индивидуальных стабилизаторов или их систем пролонгированного действия продолжает оставаться актуальной.

Для стабилизации крупнотоннажных полиолефинов в последнее время широко используются пространственно-затрудненные амины (ПЗА), производимые зарубежными фирмами Ciba (Швейцария), Clariant (Франция), BASF (Германия) и др. Стабилизаторы данного клас-

са обладают рядом достоинств: не окрашивают полимерную композицию, обладают низкой летучестью при переработке, не токсичны, многократно регенерируют в процессе стабилизации полимера. Перечисленные характеристики соединений класса ПЗА являются весьма ценными. Однако данные по применению ПЗА для стабилизации резин при различных видах старения в литературе практически отсутствуют. Поскольку эластомерные материалы имеют существенные отличия от других полимерных материалов (особое поведение при статических и динамических нагрузках, высокая реакционная способность по отношению к кислороду и озону, большое количество ингредиентов в рецептуре, оказывающих различное влияние на эффективность защиты от старения), существует необходимость систематических исследований возможности применения ПЗА для стабилизации резин. Кроме того, в Республике Беларусь разработан синтез [1] и существует перспектива промышленного производства соединений класса ПЗА на основе доступного сырья (аммиак, ацетон).

В работах, опубликованных ранее [1—3], описаны стадии синтеза предлагаемых стабилизаторов, а также приведены данные, позволяющие сделать вывод о невозможности применения ПЗА в индивидуальном виде для стабилизации шинных резин и перспективности применения комбинаций стабилизаторов классов ПЗА и *n*-фенилендиаминов (в частности, IPPD).

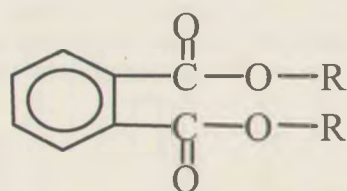
**Объекты исследования.** Резиновые смеси на основе комбинации натурального (НК) и синтетического маслонеполненного бутадиенметилстирольного (СКМС-30АРКМ-15) каучуков для изготовления протекторов шин были приготовлены в лабораторном резиносмесителе и вулканизованы по оптимальному режиму. В качестве стабилизирующих систем использовали комбинации МШ-8, МШ-66 и IPPD.



МШ-8 (бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат)

$M = 444$

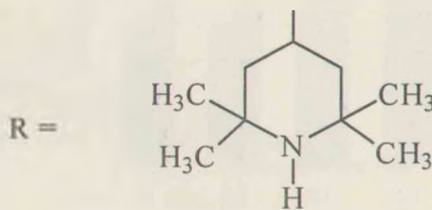
$T_{пл} = 208-210\text{ }^{\circ}\text{C}$



МШ-66 (бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)ортофталат)

$M = 444$

$T_{пл} = 97-100\text{ }^{\circ}\text{C}$



Представленные выше соединения были выбраны из ряда синтезированных ПЗА с учетом их технологических свойств. МШ-8 и МШ-66 отличаются от других исследованных ПЗА и промышленных стабилизаторов меньшей летучестью, лучшей совместимостью с эластомерной матрицей, меньшей вымываемостью из резин [4]. При этом следует отметить, что МШ-66 является более «удобным» для введения в эластомерную матрицу по сравнению с МШ-8 по вышеперечисленным параметрам. Требуется некоторое пояснение тот факт, что МШ-8 имеет температуру плавления (208—210 °С) выше температур переработки резиновых смесей (110—160 °С). Нитроксильные радикалы, образующиеся из пространственно-затрудненных аминов и участвующие в процессе стабилизации, являются по своей природе твердыми кристаллическими веществами и характеризуются температурами плавления значительно более низкими по сравнению с исходными аминами [5]. Разница между этими температурами составляет 100 °С и более. Поэтому мы предполагаем, что нитроксильный радикал, который образуется из МШ-8, характеризуется значительно более низкой температурой плавления,



что позволяет ему хорошо совмещаться с эластомерной матрицей и удовлетворительно распределяться в ней.

**Методы исследования.** Для определения термоокислительной стабильности резин, содержащих предлагаемые стабилизирующие системы, было проведено ускоренное старение образцов (ГОСТ 250—75) и рассчитаны коэффициенты сохранения прочности и относительного удлинения после старения (100 °С, 216 ч, воздух). Коэффициент представляет собой отношение значений показателей после и до старения. Произведено также сравнение эффективности стабилизирующих систем по количеству накапливаемых на поверхности резин дикетонов — продуктов деструкции макромолекул изопреновых каучуков с помощью ИКС МНПВО.

Привлечение последнего метода обосновывается тем, что вулканизованные резины являются «неудобными» объектами для ИКС вследствие сильного поглощения излучения, а также большой толщины образцов. ИК спектры наполненных резин регистрировали на ИК Фурье-спектрофотометре «Protege-460» фирмы Nicolet (США). Разрешение прибора 4 см<sup>-1</sup>, 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). Кроме термоокислительной стабильности резин, была определена усталостная выносливость при многократных деформациях растяжения (ГОСТ 261—79) при статической составляющей  $\epsilon_{\text{стат}} = 10\%$  и амплитуде деформаций  $\epsilon_{\text{дин}} = 100\%$ .

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** Промышленная рецептура исследованной резиновой смеси на основе комбинации каучуков НК+СКМС-30АРКМ-15 в качестве стабилизатора содержит IPPD в количестве 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Нами была произведена частичная замена его новыми стабилизаторами МШ-8 и МШ-66. Соотношения стабилизаторов по массе внутри предлагаемых комбинаций были следующими: 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1. На рис. 1 и 2 представлены коэффициенты сохранения прочности ( $K_f$ ) и относительного удлинения ( $K_\epsilon$ ) резин после старения в зависимости от состава стабилизирующей системы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что для комбинации IPPD+МШ-8 оптимальными являются соотношения 2:3 и 3:2, при которых достигаются наиболее высокие значения  $K_f$  и  $K_\epsilon$  по сравнению с резинами, содержащими IPPD в индивидуальном виде. Остальные соотношения компонентов в данной комбинации защищают резины на уровне IPPD в индивидуальном виде. МШ-66 в случае его индивидуального применения обеспечивает



Рис. 1. Зависимость коэффициентов сохранения механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК+СКМС-30АРКМ-15 от соотношения компонентов внутри комбинации IPPD+МШ-8 (1 — по условной прочности при растяжении; 2 — по относительному удлинению при разрыве)

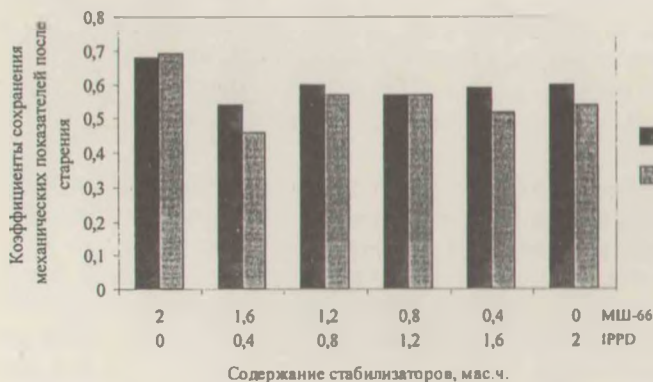
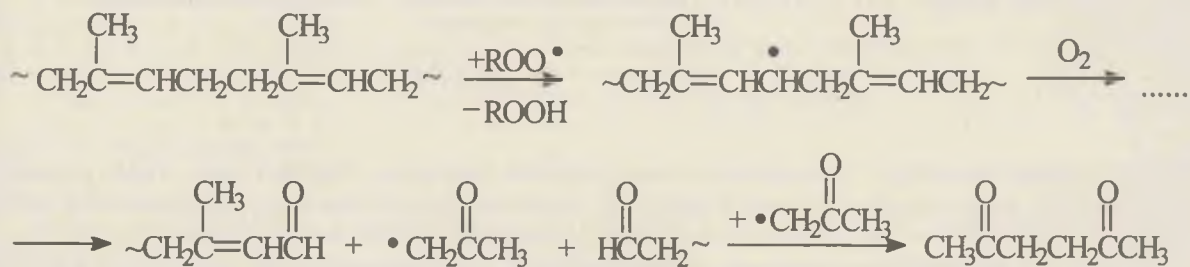


Рис. 2. Зависимость коэффициентов сохранения механических показателей наполненных вулканизатов на основе НК+СКМС-30АРКМ-15 от соотношения компонентов внутри комбинации IPPD+МШ-66. Обозначения те же, что и на рис. 1

наиболее эффективную защиту резин данной рецептуры. Комбинация IPPD+МШ-66 при их соотношениях 2:3 и 3:2 обеспечивают  $K_f$  и  $K_c$  несколько выше, чем индивидуальный IPPD.

Представляло интерес исследование продуктов термоокислительной деструкции в поверхностном слое наполненных вулканизатов. Образцы, содержащие IPPD и его комбинацию с МШ-66, исследовали до и после старения (100°, 216 ч, воздух).

Поскольку стабилизатор МШ-66 является карбонилсодержащим соединением, дающим характерную для этой группы полосу поглощения  $1720\text{ см}^{-1}$ , то это затруднило возможность определения количества накопленных концевых карбонильных групп макромолекул каучука в результате термоокислительной деструкции. В связи с этим для сравнения эффективности стабилизаторов в процессе термоокислительного старения нами была использована полоса поглощения  $1540\text{ см}^{-1}$ , обусловленная образованием концевых дикетонных групп [6]. Образование дикетонов при деструкции подтверждает один из вариантов механизма деструкции макромолекул изопренового и бутадиенового каучуков [7]:



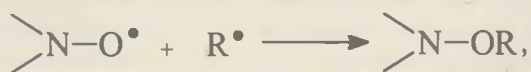
Вероятно, образующиеся дикетоны мигрируют на поверхность образцов, что позволило определить их содержание с помощью данного метода.

На рис. 3 представлено изменение интенсивности полосы поглощения в ИК спектре в области частоты  $1540\text{ см}^{-1}$ , рассчитанное следующим образом:  $(I_1 - I_0) / I_0$ . Здесь  $I_0$  и  $I_1$  — интегральная интенсивность полосы поглощения образца до и после старения соответственно.



Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности поглощения в ИК спектре в области частот  $1540\text{ см}^{-1}$

Видно, что IPPD наиболее эффективно подавляет деструкцию макромолекул каучука. Комбинация IPPD + МШ-66 находится практически на уровне IPPD, исключение составляет соотношение 2:3, при котором применяемая комбинация превосходит индивидуальный IPPD. Данные ИК спектроскопии коррелируют с данными изменения механических показателей в процессе термоокислительного старения и подтверждают эффективность применения комбинации IPPD + МШ-66 при их соотношении 2:3 и 3:2. Повышение эффективности действия стабилизирующей системы в процессе термоокислительного старения при введении комбинации IPPD + ПЗА происходит, по нашему предположению, по следующим причинам. Как соединения типа *n*-фенилендиаминов, так и ПЗА, осуществляют торможение процесса окисления на стадии продолжения цепи. Однако нитроксильные радикалы соединений класса ПЗА реагируют преимущественно с алкильными макрорадикалами по реакции





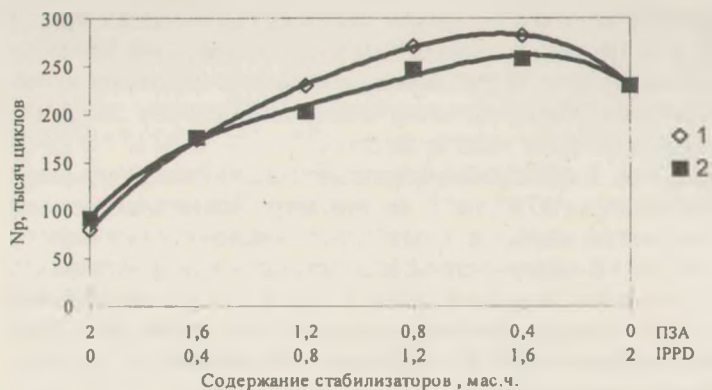


Рис. 4. Влияние соотношения компонентов внутри комбинации IPPD+ПЗА на усталостную выносливость наполненных резин на основе НК+СКМС-30АРКМ-15 при  $\epsilon_{\text{стат}} = 20\%$ ,  $\epsilon_{\text{дин}} = 100\%$  (1 — IPPD+МШ-8; 2 — IPPD+МШ-66)

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



дополнительно ингибируя окислительные процессы каучуков. Кроме того, ПЗА отличает возможность многократно регенерировать по реакции спероксидными макрорадикалами в процессе стабилизации и за счет этого обрывать большое количество цепей окисления [8].

Одним из важнейших факторов, определяющих работоспособность резиновых изделий при динамическом нагружении, являются усталостные свойства резин. В связи с этим в данной работе были исследованы «противоусталостные» свойства новых стабилизаторов. Ранее [1, 2] на ненаполненных вулканизатах было показано, 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 влияет на данный показатель.

Соединения класса ПЗА имеют достаточно высокие значения молекулярной массы, а значит, характеризуются низкой диффузионной способностью по сравнению с IPPD. Следовательно, в соответствии с известным механизмом действия противоутомителей [9], при утомлении резин 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 при введении комбинаций IPPD + ПЗА достигается эффект повышения усталостной выносливости по сравнению с резинами, содержащими промышленные стабилизаторы (рис. 4). Наибольшие значения показателя усталостной выносливости смещаются в область следующих соотношений стабилизаторов в комбинации IPPD + ПЗА: 3:2 и 4:1.

Поскольку компоненты, входящие в применяемую нами комбинацию стабилизаторов, имеют молекулярную массу, отличающуюся примерно в 2 раза, то соответственно скорость их диффузии к устью дефекта значительно отличается. По-видимому, IPPD диффундирует к зарождающемуся дефекту быстрее и там же быстрее расходуется при обрыве кинетических цепей окисления, уступая свою роль «подоспевшему» ПЗА. Кроме того, эффективность применения комбинаций стабилизаторов класса *n*-фенилендиаминов и ПЗА для защиты резин от утомления при многократных деформациях можно объяснить следующим. Соединения класса ПЗА в силу особенностей механизма действия могут частично выступать в роли инициаторов процесса термоокислительной деструкции, дегидрируя углеводороды [10]. Можно предположить, что таким образом, т. е. зарождая новые цепи окисления, ПЗА способствует снятию перенапряжений, возникающих в устье дефекта, зарождающегося при механическом воздействии на вулканизат [11]. Затем с помощью IPPD происходит обрыв образовавшихся цепей окисления. Данным способом с участием использованных комбинаций стабилизаторов реализуется механизм так называемого «залечивания» образующихся трещин.

Таким образом, проведенные исследования показали, что пространственно-затрудненные амины можно использовать для стабилизации резин лишь в комбинации с промышленными стабилизаторами класса замещенных *n*-фенилендиаминов. При этом обеспечивается защита резин от термоокислительного старения и разрушения при воздействии многократных деформаций.

## Summary

Objects of the investigation involve pigmented compositions and vulcanizates on the basis of cis-isoprene and oil-extended butadiene-methylstyrene rubbers, stabilized by hindered amines and their combinations with IPPD — industrial stabilizer of *p*-phenylenediamine type.

In order to assess the efficiency of the suggested stabilizing mixtures and to study changes of the properties of rubbers under the influence of oxygen and high temperature the following techniques were used: determination of mechanical properties of vulcanizates before and after aging; determination of the fatigue endurance of the rubbers; IR spectroscopy of repeatedly disrupted total internal reflection (IRS RDTIR). The goal of the work was to develop stabilizing systems on the basis of hindered amines increasing the operation period of rubber goods.

## Литература

1. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2000. № 4. С. 33—38.
2. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Кудинова Г. Д., Шашок Ж. С. // Каучук и резина. 1999. № 6. С. 12—15.
3. Свибович И. Н., Хапугалле Г., Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Материалы, технологии, инструменты. 2001. Т. 6. № 2. С. 20—24.
4. Свибович И. Н. Стабилизация эластомерных композиций пространственно-затрудненными аминами: Дис. ... канд. техн. наук Мн.; БГТУ, 2001.
5. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979.
6. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971.
7. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М.: Химия, 1980.
8. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
9. Токарева М. Ю., Кавун С. М., Лыкин А. С. Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных резин. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
10. Кавун С. М., Бучаченко А. Л. // Высокомолекулярное соединение. Сер. Б. 1967. Т. 9, № 10. С. 661—665.
11. Кавун С. М. Термическая и термоокислительная деструкция сшитых эластомеров при статическом и динамическом нагружении: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1969.

*Белорусский государственный  
технологический университет*

*Поступила в редакцию  
22.11.2001*