

УДК 678.4.046/047

*И. Н. СВИБОВИЧ, Н. Р. ПРОКОПЧУК, В. П. ПРОКОПОВИЧ, И. А. КЛИМОВЦОВА***ПРИМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ, ИХ ПРОИЗВОДНЫХ И ДИАФЕНА ФП ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ РЕЗИН**

Разрушение резиновых изделий в результате старения и утомления в значительной степени может быть заторможено при использовании активных химических соединений — стабилизаторов резин. Выбор стабилизаторов при эксплуатации изделий должен обеспечить сохранение свойств материала, изготовленного на основе каучука. Для защиты полимеров от различных видов деструкции широко используются соединения следующих классов: вторичные ароматические амины, пространственно-затрудненные фенолы, бензофеноны, азот-, серосодержащие гетероциклические соединения, металлоорганические соединения и др. В отечественной резиновой промышленности в настоящее время наиболее широко применяются противостарители комплексного действия класса диаминов: диафен ФП (N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамин), сантофлекс-13 (N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*n*-фенилендиамин) и др.

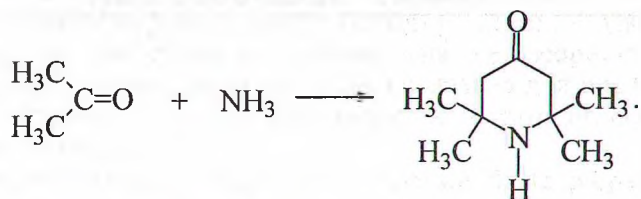
В Республике Беларусь отсутствуют предприятия, производящие стабилизаторы для резиновой промышленности. Все необходимые ингредиенты закупаются за рубежом, поэтому проблема частичной или полной замены импортных ингредиентов на более дешевые отечественные является наиболее актуальной. Это снизит себестоимость продукции и повысит ее конкурентоспособность. В последнее время для решения проблем стабилизации полимеров одним из перспективных является направление в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов (ПЗА), впервые представленных фирмой Сибя (Швейцария) в середине 70-х годов. ПЗА рекомендуется использовать в качестве свето- и термостабилизаторов основных крупнотоннажных полимеров [1, 2].

В рамках совместных работ БГТУ и НИИ ФХП БГУ проводятся исследования эффективности действия соединений класса ПЗА в качестве стабилизаторов резин. Сырьем для их синтеза служат ацетон и продукты химических предприятий Республики Беларусь: аммиак (ПО «Азот», Гродно), диметилтерефталат (ПО «Химволокно», Могилев), смесь метилакрилата и акриловой кислоты (ПО «Полимир», Новополоцк). Разрабатываемые технологии по сравнению с известными, используемыми за рубежом, предусматривают уменьшение затрат сырья, материалов и энергии на единицу продукции за счет более простого аппаратного оформления, снижения объемов применяемых органических растворителей, а также времени синтеза за счет сокращения числа и длительности стадий. Проведенные предварительные расчеты показывают, что использование этих технологий при серийном выпуске стабилизаторов приведет к сокращению их стоимости на 40—60%. Кроме того, по данным токсикологических исследований, синтезированные продукты обладают низкой токсичностью. Проведенные ранее исследования [3, 4] показали, что новые стабилизаторы, введенные в индивидуальном виде, превосходят диафен ФП по показателям теплового старения резин, но уступают последнему по показателю усталостной выносливости резин. Поскольку диафен ФП эффективно защищает резины от разрушения при многократных деформациях [5], имело смысл исследовать смеси новых стабилизаторов и диафена ФП с целью повышения усталостной выносливости вулканизатов.

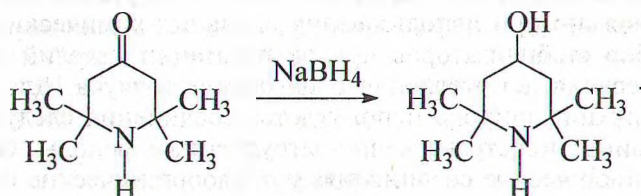
**МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

**Материалы.** Разработанная нами технология получения ПЗА и их производных включает три стадии. Первая — синтез 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона из аммиака и ацетона. В отличие от существующих способов [6, 7] (повышенная температура, выход лишь 25—30%)

было предложено проведение конденсации при комнатной температуре с выходом целевого продукта 60—70%

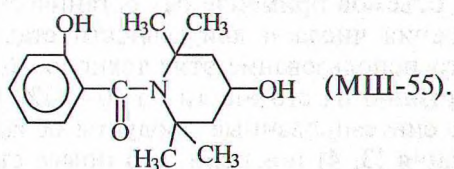
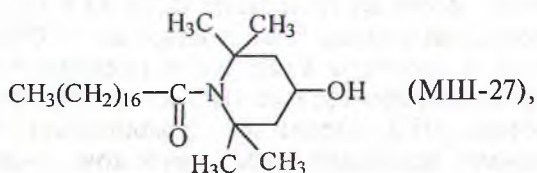
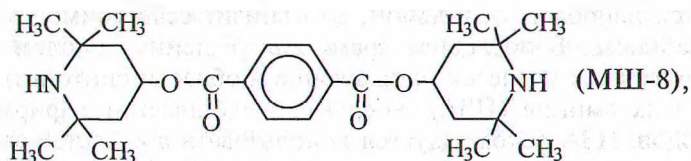


На второй стадии проводилось восстановление 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона боргидридом натрия до 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола безавтоклавным методом в водно-щелочной среде, т. е. без органических растворителей, тогда как по известным методам [1, 6] восстановление проводят в спиртовом растворе с последующим экстрагированием продукта диэтиловым эфиром



На третьей 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол, реагируя с различными производными карбоновых кислот, в зависимости от условий синтеза и используемого растворителя дает соответствующие эфиры либо амиды, которые имеют различную эффективность при стабилизации резин.

Синтезированные стабилизаторы МШ-8, МШ-27 и МШ-55 имеют следующее строение:



Эффективность приведенных соединений была исследована в ненаполненной модельной резиновой смеси на основе промышленного НК, а также в серийной наполненной резиновой смеси на основе НК, используемой для изготовления беговой части протектора сверхкрупногабаритных шин (СКГШ).

Содержание стабилизаторов в индивидуальном виде и суммарное содержание смеси стабилизаторов составило 2,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Соотношения компонентов в рамках смеси диафена ФП с каждым из новых стабилизаторов следующие: 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1.

**Экспериментальные методы.** Изготовление стандартных резиновых смесей, а также ввод стабилизаторов и вулканизирующей группы в серийную резиновую смесь осуществлялись на



лабораторных вальцах по режиму согласно гост 14925—79. Резиновые смеси вулканизовались на гидравлическом прессе с электрообогревом плит по оптимальным режимам.

Исследования проводились тремя методами. По данным термогравиметрии (ТГ), методом Бройдо [7] рассчитывалась энергия активации термоокислительной деструкции резин  $E_d$  (кДж/моль). Термический анализ проводился на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы Паулик — Паулик — Эрдеи типа ОД-103 в воздушной среде. Интервал испытаний от 20 до 500 °С, скорость нагрева 5 град/мин, масса навески 200 мг, шкала весов 200 мг.

При использовании метода ДТА, являющегося частью дериватографических испытаний, для оценки калориметрических эффектов необходимы упрощающие предположения об однородности распределения теплового поля. Это ограничивает возможности метода для точных калориметрических измерений. Поэтому в дополнение к вышеупомянутому методу ТГ на калориметре Du Pont 2100 с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [8] было рассчитано количество тепла, выделившегося при термоокислительной деструкции макромолекул каучука. Сканирование проводилось в интервале 20—500 °С со скоростью нагрева 5 град/мин в воздушной среде. В калориметре Du Pont 2100 образец резины и эталон нагревали с заданной скоростью при сохранении их температур одинаковыми и измеряли компенсирующий удельный тепловой поток (Вт/г), поддерживающий температуру образца в пределах заданной программы. Термический эффект характеризуется площадью пика, которая прямо пропорциональна  $Q_d$  (Дж/г) — количеству тепла, выделившегося при термоокислительной деструкции макромолекул каучука. Кроме того, калориметр, согласно заданной программе, регистрирует температуру начала интенсивного окисления макромолекул каучука  $t_{н.ок}$  (°С). Чем эффективнее термостабилизатор, тем выше значение  $t_{н.ок}$  и ниже  $Q_d$ .

С помощью стандартных методик были определены коэффициенты сохранения прочности  $K_f$  и относительного удлинения  $K_e$  при термоокислении (ГОСТ 9.024—74) в воздушной среде при 100 °С в течение 216 ч, а также усталостная выносливость при многократных деформациях растяжения  $E_{дин}$  (ГОСТ 261—79) в отсутствие статической составляющей при амплитуде деформаций  $\epsilon_{дин} = 200\%$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе для исследований использовали ненаполненные (модельные) резины на основе НК с серной вулканизирующей группой. Данные исследований представлены в табл. 1. По изменению прочности и относительного удлинения модельных резин при термоокислении установлено, что прямая замена диафена ФП стабилизатором МШ-55 дает коэффициенты сохранения прочности  $K_f$  и относительного удлинения  $K_e$  на уровне диафена ФП, а замена последнего на МШ-27 даже повышает вышеназванные показатели. С увеличением содержания диафена ФП в смесях его с МШ-55 и МШ-27 эффективность защитного действия при термоокислении незначительно снижается, но при этом в смеси с МШ-27 она остается на уровне или выше эффективности диафена ФП.

Т а б л и ц а 1. Влияние природы стабилизирующей системы на эффективность защиты стандартных резин в процессе термоокисления и при многократных деформациях

Тип стабилизатора	$t_{н.ок}$ , °С	$Q_d$ , Дж/г	$E_d$ , кДж/м	$K_f$	$K_e$	$E_{дин}$ , тыс. циклов
Без стабилизатора	308	728	117	0,53	0,79	12
Диафен ФП	316	570	126	0,62	0,86	24
МШ-55	311	722	142	0,68	0,86	12
Диафен ФП+МШ-55 (1:4)	323	530	135	0,52	0,80	14
Диафен ФП+МШ-55 (2:3)	323	503	135	0,51	0,77	22
Диафен ФП+МШ-55 (3:2)	321	543	136	0,56	0,72	16
Диафен ФП+МШ-55 (4:1)	330	384	141	0,54	0,74	25
МШ-27	320	556	156	0,90	0,90	16
Диафен ФП+МШ-27 (1:4)	310	662	153	0,93	0,86	26
Диафен ФП+МШ-27 (2:3)	321	516	160	0,88	0,90	27
Диафен ФП+МШ-27 (3:2)	313	649	156	0,63	0,88	26
Диафен ФП+МШ-27 (4:1)	315	682	130	0,56	0,82	26

При этом с увеличением содержания диафена ФП в смесях с исследуемыми соединениями растет показатель усталостной выносливости резин. Следует отметить смесь диафена ФП и МШ-27, для которой значения усталостной выносливости резин при всех соотношениях компонентов выше, чем для диафена ФП.

По данным ТГ, значение энергии активации деструкции  $E_d$  для резин, содержащих МШ-55 или МШ-27, превышает энергию активации резин, содержащих диафен ФП. Это свидетельствует о более высокой эффективности исследуемых стабилизаторов в процессе термоокислительной деструкции. При увеличении содержания диафена ФП в смеси его с МШ-55 величина  $E_d$  изменяется незначительно и остается практически на одном уровне, хотя и наблюдается слабая тенденция к росту. Для смеси диафена ФП и МШ-27 значения  $E_d$  вулканизатов стабильны, исключение составляет соотношение 4:1, для которого показатель  $E_d$  снижается до уровня диафена ФП.

По данным ДСК, при сравнении эффективности стабилизаторов следует, что более эффективную защиту резин при термоокислении обеспечивает МШ-27 (значение  $Q_d$  ниже, а значение  $t_{н.ок}$  выше, чем для резин с диафеном ФП и МШ-55). Для резин, содержащих смесь диафена ФП и МШ-55, с увеличением содержания первого компонента значения  $Q_d$  снижаются, а  $t_{н.ок}$  смещаются в область более высоких температур, следовательно, эффективность защиты растет. Однако при этом, как упоминалось выше, уменьшаются такие важные показатели, как  $K_f$  и  $K_e$ .

Для вулканизатов, содержащих смесь диафена ФП и МШ-27, с увеличением содержания первого наблюдается некоторая тенденция роста  $Q_d$  и смещения  $t_{н.ок}$  в область более низких температур. Следовательно, с повышением содержания диафена ФП в смеси с МШ-27 эффективность защиты снижается, что согласуется со значениями  $K_f$  и  $K_e$  и результатами ТГ. Кроме того, в рамках этой смеси следует отметить соотношение 2:3, при котором по всем рассмотренным показателям обеспечивается более эффективная защита стандартной резины по сравнению с диафеном ФП. На основе вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

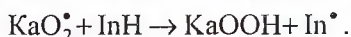
прямая замена в ненаполненных резинах диафена ФП синтезированными МШ-27 и МШ-55 дает более эффективную защиту при термоокислении;

МШ-27 и его смесь с диафеном ФП более эффективно защищают модельные резины при термоокислении, чем диафен ФП в индивидуальном виде и его смесь с МШ-55;

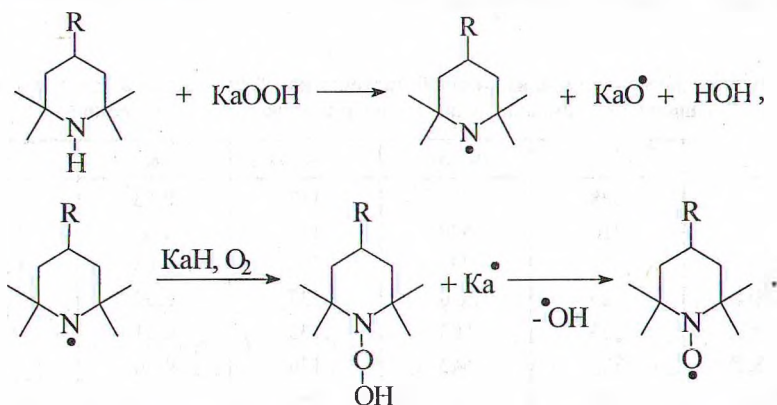
смесь диафена ФП и МШ-27 более эффективно защищает резины от усталости при многократных деформациях растяжения;

смесь диафена ФП и МШ-27 при их соотношении 2:3 дает комплексную защиту резин от термоокислительной деструкции и усталости при многократных деформациях.

Механизм действия *n*-фенилендиаминов, к которым относится диафен ФП, состоит в обрыве кинетических цепей окисления по реакции [9]

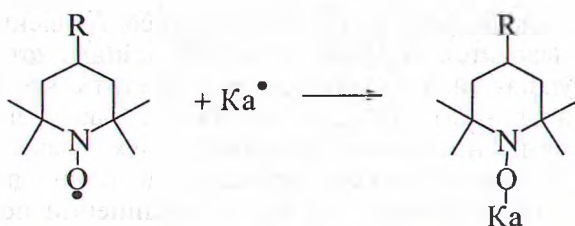


По имеющимся литературным данным [10, 11], стабилизирующее действие ПЗА обусловлено образованием нитроксильных радикалов (НР) в реакциях ПЗА с гидропероксидными группами окисляющегося полимера



Можно полагать, что в случае амидов стабилизирующее действие также достигается посредством образования нитроксильного радикала. Образовавшийся НР является стабильным и не зарождает новую кинетическую цепь окисления полимера, однако реагирует с алкильными радикалами макромолекулы каучука ( $Ca^*$ ) и таким образом ингибирует реакции зарождения цепи:





Кроме того, НР в системе регенируются [11], тогда как большинство эффективных ингибиторов (фенолов и аминов) обрывает всего лишь две цепи на каждую их молекулу ( $\text{InH} + \text{KaO}_2^* \rightarrow \text{KaO}_2\text{H} + \text{In}^*$ ;  $\text{In}^* + \text{KaO}_2^* \rightarrow$  неактивный продукт). Возможно, именно этим объясняется более высокая эффективность защиты от термоокисления модельных резин стабилизаторами класса ПЗА и их производными по сравнению с диафеном ФП.

Что касается защиты резин от динамической усталости при многократных деформациях, то неспособность исследованных соединений обеспечить необходимую защиту объясняется, возможно, их низкими коэффициентами диффузии (высокими значениями молекулярной массы) и неспособностью мигрировать из объема эластомера к зоне роста дефекта [12]. Поэтому одним из способов решения этой проблемы может быть использование соединений класса ПЗА и их производных в смесях с эффективными противоутомителями.

В резиновой промышленности более широко применяются наполненные резины. Ввиду этого целесообразно было исследовать эффективность действия синтезированных стабилизаторов в присутствии наполнителей. Рецептuru серийной резиновой смеси для изготовления беговой части протектора СКГШ в качестве наполнителей содержит кремнекислотный наполнитель Ultrasil-VH-3 в количестве 20 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука и углерод технический П-245 (ПМ-105) в количестве 40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве химических стабилизаторов в серийную резиновую смесь вводилась смесь эффективных стабилизаторов комплексного действия — диафена ФП (1,0 мас. ч.) и сантофлекса-13 (1,0 мас. ч.). Учитывая приведенные выше данные для модельных резин, мы производили замену сантофлекса-13 на МШ-27, который при термоокислении резин дал более высокий результат по сравнению с МШ-55. Соотношения компонентов в рамках смеси диафена ФП и МШ-27 следующие: 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1. Кроме того, мы произвели замену сантофлекса-13 на МШ-8, который, согласно своему строению, в процессе стабилизации должен давать нитроксильный бирадикал и быть соответственно более эффективным, чем МШ-27, дающий нитроксильный монорадикал [13]. Общее содержание смесей стабилизаторов составляло 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что прямая замена комбинации промышленных стабилизаторов синтезированными веществами не обеспечивает необходимой защиты. Для резин, содержащих смесь диафена ФП и МШ-27, значения механических показателей и энергии активации деструкции повышаются с ростом содержания диафена ФП, оставаясь все же ниже показателей для серийной резины. Следовательно, хотя смесь диафена ФП и МШ-27 и защищает протекторные резины от термоокисления и циклических деформаций, однако ее защита не достигает необходимого уровня.

Т а б л и ц а 2. Влияние природы стабилизирующей системы на эффективность защиты протекторных резин в процессе термоокисления и при многократных деформациях

Тип стабилизатора	$E_d$ , кДж/моль	$K_f$	$K_c$	$E_{дл}$ , тыс.циклов
Без стабилизатора	118	0,18	0,50	17
Диафен ФП	143	0,37	0,61	27
Диафен ФП+Сантофлекс-13 (1:1)	148	0,47	0,62	29
МШ-8	123	0,33	0,53	14
Диафен ФП+МШ-8 (1:4)	131	0,28	0,55	29
Диафен ФП+МШ-8 (2:3)	128	0,45	0,58	31
Диафен ФП+МШ-8 (3:2)	145	0,41	0,61	33
Диафен ФП+МШ-8 (4:1)	137	0,38	0,54	37
МШ-27	126	0,18	0,41	14
Диафен ФП+МШ-27 (1:4)	120	0,22	0,42	17
Диафен ФП+МШ-27 (2:3)	131	0,20	0,42	23
Диафен ФП+МШ-27 (3:2)	146	0,28	0,58	22
Диафен ФП+МШ-27 (4:1)	142	0,43	0,54	24

Резины, содержащие смесь диафена ФП и МШ-8 при соотношениях 2:3 и 3:2, по показателям теплового старения находятся на уровне серийной резины, хотя по значениям энергий активации деструкции уступают ей. При этом следует заметить, что достигается эффект повышения усталостной выносливости. По данному показателю резины, содержащие смесь диафена ФП и МШ-8 при вышеназванных их соотношениях, превосходят серийную резину. Этот факт можно объяснить проявлением синергического действия диафена ФП и МШ-8.

Сравнение эффективности действия исследуемых соединений позволяет заключить, что введение наполнителя в эластомерную композицию оказывает значительное влияние на защитное действие стабилизаторов, что следует учитывать при составлении рецептур резиновых смесей. Рецептура серийной резиновой смеси, использованной для исследований, содержит активные наполнители, поверхность которых очень неоднородна. На ней имеются не только дефектные места, но и различные функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, карбонильные, хиноидные, метиленовые) и свободнорадикальные группировки [14]. Возможно, вследствие этого происходит частичная адсорбция стабилизатора на поверхности наполнителя либо химическое связывание активных НР, непосредственно принимающих участие в процессе стабилизации. Этим можно объяснить снижение эффективности действия ПЗА и их производных в наполненных резинах по сравнению с модельными.

Таким образом, проведенные исследования показали, что синтезированные соединения МШ-8, МШ-27 и МШ-55 могут использоваться в качестве стабилизаторов резин. Эффективность их действия зависит от присутствия в резине наполнителя. За счет использования синтезированных соединений в различных комбинациях с промышленными стабилизаторами можно получить резины с желаемой стойкостью к термоокислительному старению и действию многократных деформаций.

В дальнейшем планируется продолжить исследование соединений класса ПЗА и их производных с заместителями различного строения в качестве стабилизаторов резин, добиваясь таким образом снижения себестоимости изделий и улучшения их свойств.

### Summary

New stabilizers for rubbers of space-hampered amines class and their derivatives (amides) are prepared. The effectiveness of these stabilizers in mixtures with Diaphen FP in thermal oxidation degradation and at multiple deformations of model and industry natural rubbers was tested. Some of the mixtures are more efficient than industry stabilizers.

### Литература

1. Синтез и области применения триацетонамина: Обзорн. инф. Сер. «Вспомогательные вещества для полимерных материалов». М., 1977.
2. Step E. N., Tumo N. F., Gande M. E. and Klemchuk P. P. // *Macromolecules*. 1994. Vol. 27. P. 2529—2539.
3. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С. и др. // Матер. конф. «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности». Мн., 1999. С. 83—86.
4. Свибович И. Н., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С. и др. // Матер. симп. «Проблемы шин и резинокордных композитов. Десятый юбилейный симпозиум». М., 1999. С. 221—225.
5. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М., 1981.
6. Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов: Обзорн. инф. Сер. «Химикаты для полимерных материалов». М., 1983.
7. Vgoido A., Semple A. // *J. Polymer Sci.* 1969. Pt A-2. Vol. 7, N 10. P. 1761—1772.
8. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., 1990.
9. Ингибирование процессов окисления полимеров смесями стабилизаторов: Тем. обзор. М., 1970.
10. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986.
11. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982.
12. Токарева М. Ю., Кавун С. М., Лыкин А. С. Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных резин: Тем. обзор. Сер. «Производство шин». М., 1978.
13. Родионов В. А., Розанцев Э. Г. Долгоживущие радикалы. М., 1972.
14. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М., 1980.