

рые вызывают дополнительное инициирование окисления каучука (КаИ) по реакции:  $\text{КаИ} + \text{Уск}^{\cdot} \rightarrow \text{Ка}^{\cdot} + \text{стабильный продукт}$ . При увеличении содержания сульфенамида Ц роль этой реакции возрастает.

Таким образом, более высокий и более низкий эффект ингибирующего действия систем диафен ФП — сульфенамид Ц при термоокислительной деструкции каучука по сравнению с ингибирующим действием диафена ФП связаны с участием сульфенамида Ц в реакциях ингибирования и инициирования термоокисления каучука.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Борзенкова А. Я., Тарасова З. Н., Скворцова О. Г., Догадкин Б. А. Влияние 2-меркаптобензтиазола на ингибирующую активность фенольных антиоксидантов при окислении *цис*-1,4-изопренового каучука // Каучук и резина.— 1970.— № 12.— С. 16—17.

2. А. с. 393912 СССР. Способ стабилизации *цис*-1,4-изопренового каучука / А. Я. Борзенкова, З. Н. Тарасова, О. Г. Скворцова, Б. А. Догадкин (СССР).— № 1462097; Заявлено 27.07.70; Опубл. 10.08.73, Бюл. № 33.— 1 с.

3. А. с. 422253 СССР. Способ защиты ненасыщенных каучуков и латексов от термоокислительной деструкции / А. Я. Борзенкова, О. Г. Скворцова, З. Н. Тарасова и др. (СССР).— № 1694923; Заявлено 09.08.71; Опубл. 30.03.74. Бюл. № 12.— 1 с.

4. Кудинова Г. Д., Борзенкова А. Я. Влияние 2-меркаптобензтиазола и цинковой соли 2-меркаптобензтиазола на ингибирующую способность фенил- $\beta$ -нафтиламина в процессе термоокисления *цис*-1,4-полиизопрена // Химия и хим. технология.— Минск, 1983.— Вып. 18.— С. 86—89.

5. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Кинетика термоокислительной деструкции *цис*-1,4-полиизопрена в массе в присутствии фенольных антиоксидантов // Высокомолек. соед. Сер. А.— 1983.— Т. 25, № 5.— С. 1035—1041.

6. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений.— М., 1963.— 335 с.

7. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров.— М., 1981.— 373 с.

УДК 678.762.3:678.04.047

Г. Д. Кудинова, А. Я. Борзенкова, Л. А. Лаврик

### ВЛИЯНИЕ ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДА НА ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ФЕНИЛ- $\beta$ -НАФТИЛАМИНА НА ПРОЦЕСС ТЕРМООКИСЛЕНИЯ КАУЧУКА СКИ-3

Эффективность ингибирующего действия антиоксиданта на процесс термоокислительной деструкции каучуков и резины зависит от его структуры, природы компонен-

тов, входящих в состав резин, в частности ускорителей вулканизации, а также от количественного соотношения антиоксиданта и ускорителя [1, 2].

В настоящей работе описываются результаты продолжающегося исследования влияния ускорителей вулканизации на ингибирующую активность фенол- $\beta$ -нафтил-амин (неозон Д) в процессе термоокисления каучука СКИ-3 [3]. В качестве объекта исследования был взят тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д).

Ингибирующее действие неозона Д, тиурама Д и их смесей изучали при термоокислении каучука СКИ-3 и в резинах следующего состава: натуральный каучук (НК) — 100,0, стеарин технический — 0,5, тиурам Д — 0,6, цинковые белила — 5,0, сера — 2,8, неозон Д — от 0,5 до 3,0 массовых долей. Ингибирующее действие неозона Д в присутствии тиурама Д в резинах оценивали по изменению прочностных свойств резин в процессе теплового старения при температуре 363 К в течение 72, 120 и 168 ч.

Для оценки эффективности действия исследуемых компонентов в каучуке использовали метод определения продолжительности индукционного периода окисления на термоокислительной установке при 403 К и давлении 101,31 кПа в атмосфере кислорода. За длительность индукционного периода окисления условно принимали время от начала реакции окисления до начала поглощения полимером кислорода в визуально наблюдаемых количествах.

Технический каучук СКИ-3 предварительно очищали от имеющегося в нем антиоксиданта двукратным экстрагированием спиртотолуольной смесью (70 : 30). Тиурам Д, неозон Д и их смеси в виде бензольных растворов вводили в 2%-ный бензольный раствор каучука. Содержание индивидуальных компонентов изменялось от 0,01 до 0,05 моль/кг каучука. Суммарное содержание компонентов в системе неозон Д — тиурам Д составляло 0,05 моль/кг каучука при соотношении компонентов 0,04 : 0,01; 0,03 : 0,02; 0,02 : 0,03; 0,01 : 0,04. Из растворов каучука и каучука с компонентами получали пленки, которые помещали в реакционные сосуды термоокислительной установки.

Из данных, представленных на рис. 1, следует, что тиурам Д является ингибитором окисления каучука СКИ-3, что согласуется с литературными данными [4].

Ингибирующее действие тиурама Д зависит от его молярного содержания в каучуке. С увеличением количества ускорителя термоокислительная деструкция цепей каучука замедляется, о чем свидетельствует возрастание индукционного периода. Ингибирующее действие тиурама Д можно объяснить тем, что он разлагает образовавшиеся гидропероксиды по молекулярному механизму с образованием стабильных продуктов [2]. Однако в целом ингибирующая активность тиурама Д ниже ингибирующей активности аминного антиоксиданта неозона Д.

Влияние тиурама Д на ингибирующую активность неозона Д носит двоякий характер. При соотношениях антиоксиданта и ускорителя выше эквимольярных суммарное действие компонентов выражается антагонистическим эффектом; при соотношениях ниже эквимольярных проявляется аддитивный эффект, связанный, согласно работе [2], с преобладающей ролью реакции разложения гидропероксидов при увеличении молярной доли ускорителя в системе неозон Д — тиурам Д.

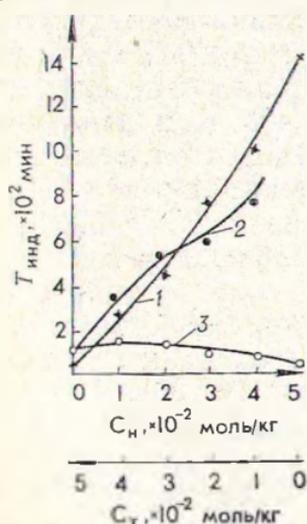


Рис. 1. Зависимость продолжительности индукционного периода  $T_{инд}$  окисления СКИ-3 при 403 К от содержания неозона Д  $C_n$  и тиурама Д  $C_t$  и молярного соотношения их в системе неозон Д — тиурам Д: 1 — неозон Д; 2 — неозон Д — тиурам Д; 3 — тиурам Д.

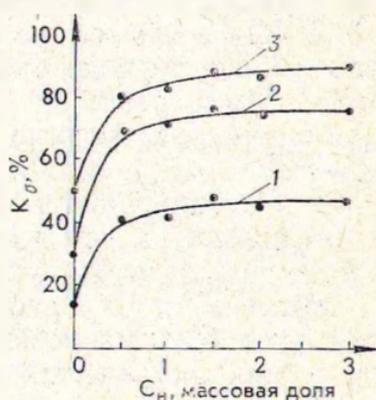


Рис. 2. Изменение показателя старения по прочности  $K_{\sigma}$  резин на основе НК, включающих в свой состав тиурам Д, в процессе термоокисления при 363 К в зависимости от содержания неозона Д  $C_n$ :

1 — старение в течение 168 ч;  
2 — 120 ч; 3 — 72 ч

При изучении ингибирующего действия неозона Д в резинах, содержащих тиурам Д (рис. 2), показано, что введение 0,5 массовой доли неозона Д приводит к повышению термоокислительной стойкости резин. При увеличении количества неозона Д в резинах от 0,5 до 3,0 массовых долей термоокислительная стойкость резин в процессе теплового старения практически не возрастает. Такое изменение прочностных свойств резин, содержащих тиурам Д и неозон Д, в процессе теплового старения наблюдается при всех сроках старения (72, 120 и 168 ч).

Таким образом, эффект совместного ингибирующего действия неозона Д и тиурама Д в процессе термоокисления каучука СКИ-3 определяется их молярным соотношением. Оптимальное содержание неозона Д в резинах, включающих в свой состав тиурам Д, при котором проявляется его максимальный ингибирующий эффект, составляет 0,5 массовых долей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ангерт Л. Г., Кузьминский А. С. Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах.— М., 1957.— 95 с.
2. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов.— М., 1980.— 264 с.
3. Кудинова Г. Д., Борзенкова А. Я. Влияние 2-меркаптобензотиазола и цинковой соли 2-меркаптобензотиазола на ингибирующую способность фенил-β-нафтиламина в процессе термоокисления *цис*-1,4-полиизопрена // Химия и хим. технология.— Минск, 1983.— Вып. 18.— С. 86—89.
4. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин.— М., 1957.— 320 с.

УДК 661.634.2+661.521+661.48 +631.853.13

Н. И. Гаврилюк, Р. Я. Мельникова, К. Г. Гафуров

#### УТИЛИЗАЦИЯ ФТОРА ИЗ ШЛАМА АММОФОСНОЙ ПУЛЬПЫ

Одним из путей выделения фтора из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) может быть осаждение фтора в виде нерастворимых соединений на стадии аммонизации при производстве аммофоса [1, 2]. Это позволит, с одной стороны, получить обесфторенный аммофос, что важно с экологической точки зрения, с другой — утилизировать фтор из получаемого шлама.

В данной статье приводятся результаты исследования