

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при получении бесхлорных калийных удобрений // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.— 1982.— № 2.— С. 88—92.

4. Зельтль В. М., Шиканов А. П., Цюрупа Н. Н. Исследование смачиваемости пигментов путем определения скорости их пропитки льняным маслом // Лакокрас. материалы и их применение.— 1962.— № 4.— С. 35—37.

5. Мелик-Гайкани В. П. Пенообразователи. Физико-химические основы теории флотации.— М., 1983.— С. 202—203.

ИДК 678.762.3:678.04.047

А. Я. Борзенкова, Г. Д. Кудинова

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
СИСТЕМ ДИАФЕН ФП—СУЛЬФЕНАМИД Ц НА
ТЕРМООКИСЛЕНИЕ *цис*-1,4-ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА
СКИ-3-01

Защита полимеров от термоокисления, приводящего к снижению сроков эксплуатации изделий,— одна из важнейших научно-технических проблем в области химии и технологии полимеров. Особенно сложной является защита резин от термоокислительного воздействия в связи со сложностью их структуры и многокомпонентностью состава, что приводит к многообразию элементарных реакций в процессе синтеза резин и эксплуатации изделий. В результате этих реакций может существенно меняться эффективность защитного действия противостарителей, вводимых в каучуки для повышения их термоокислительной стойкости.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследований, являющихся продолжением [1—4] изучения влияния ускорителей серной вулканизации каучуков на ингибирующую активность противостарителей в процессе окисления *цис*-1,4-полиизопренов (ПИ). В нем рассматриваются совместное ингибирующее действие широко применяемого в рецептуре резин противостарителя полифункционального действия *N*-фенил-*N'*-изопропил-*n*-фенилен-диамина (диафен ФП) и *N*-циклогексил-2-бензтриазолилсульфенамида (сульфенамид Ц) на термоокисление каучука СКИ-3-01.

Исследуемые компоненты в виде толуольных растворов вводились в 2%-ные толуольные растворы каучука, предварительно очищенного от примесей. Из растворов каучука изготавливали пленки, которые подвергали оки-

слению при 403 К в течение 30, 45 и 60 мин в атмосфере воздуха.

Так как окисление ПИ с ингибитором и без него сопровождается уменьшением молекулярной массы каучука [5], то оценка действия диафена ФП, сульфенамида Ц и их бинарных смесей на процесс термоокислительной деструкции каучука проводилась по изменению характеристической вязкости $[\eta]$, которая определялась при

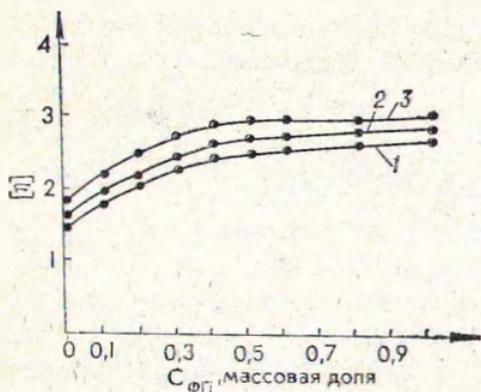


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости толуольных растворов экстрагированного СКИ-3-01 в зависимости от содержания диафена ФП $C_{ФП}$ (на 100 массовых частей каучука):

1, 2, 3—время окисления при 303 К—соответственно 60, 45 и 30 мин

температуре $(298 \pm 0,1)$ К на вискозиметре Убеллоде по методике, изложенной в работе [6].

Исследования показали (рис. 1), что введение диафена ФП в СКИ-3-01, содержащий привитой *n*-нитрозодифениламин, играющий роль модификатора, и привитого антиоксиданта [7] повышает термоокислительную стойкость каучука. При этом наибольший ингибирующий эффект достигается при массовой доле 0,4—0,5 диафена ФП на 100 массовых долей каучука. Увеличение содержания диафена ФП не приводит к снижению термоокислительной деструкции.

Изучение ингибирующего действия систем (рис. 2) с оптимальным количеством (0,5 массовых долей) диафена ФП и переменным количеством сульфенамида Ц позволило выявить, что системы, в которых на 100 массовых долей каучука приходится до 0,3 массовых долей сульфенамида Ц, оказывают более высокое ингибирующее действие в процессе термоокисления СКИ-3-0,1, чем один диафен ФП, взятый в том же количестве. При этом термоокислительная деструкция замедляется в наибольшей степени при содержании в системах 0,2 массовых долей сульфенамида Ц. Увеличение количества сульфен-

амида Ц в системах выше 0,4 массовых долей снижает их ингибирующий эффект.

Для объяснения полученных результатов было изучено влияние сульфенамида Ц на процесс термоокислительной деструкции СКИ-3-01 (рис. 3). Установлено, что при содержании до 0,2 массовых долей сульфенамид Ц играет роль ингибитора термоокислительной деструкции каучука, в диапазоне 0,2—0,4 массовых долей его инги-

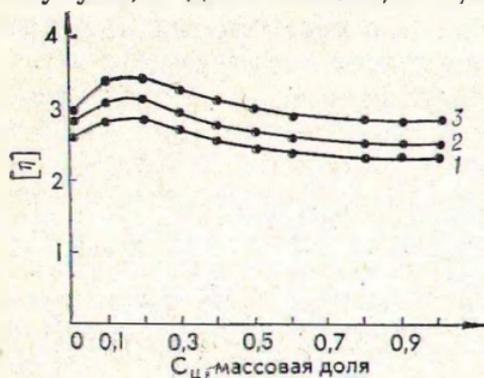


Рис. 2. Изменение характеристической вязкости толуольных растворов экстрагированного СКИ-3-01 с оптимальным количеством диафена ФП в зависимости от содержания сульфенамида Ц $C_{\text{ц}}$ (на 100 массовых частей каучука):

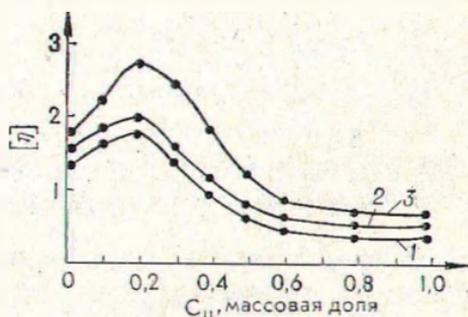
1, 2, 3—то же, что на рис. 1

бирующий эффект снижается, а при содержании сульфенамида Ц выше 0,4 массовых долей он выступает как инициатор термоокислительной деструкции каучука, что приводит к снижению ингибирующего действия диафена ФП.

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что сульфенамид Ц одновременно выполняет функции ингибитора (InH) термоокислительной деструкции каучука за счет подвижного атома водорода у атома азота по реакции $\text{RO}_2^* + \text{InH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{Ir}^*$ и инициатора окисления, так как известно [7], что сульфенамид Ц при температурах выше 373 К распадается с образованием свободных радикалов (Уск^*), кото-

Рис. 3. Изменение характеристической вязкости толуольных растворов экстрагированного СКИ-3-01 в зависимости от содержания сульфенамида Ц $C_{\text{ц}}$ (на 100 массовых частей каучука):

1, 2, 3—то же, что на рис. 1



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-β-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-β-НАФТИЛАМИНА НА ПРОЦЕСС ТЕРМООКИСЛЕНИЯ КАУЧУКА СКИ-3

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