

УДК 678.762,3:673.043:043:620.193,23

А.Я.Борзенкова, А.А.Шершавина,
Г.Д.Кудинова, И.А.Григорчук

К ВОПРОСУ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНГИБИРУЮЩЕГО
ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ПРИСУТСТВИИ
СЕРУСОДЕРЖАЩИХ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ
КАУЧУКОВ

На ингибирующее действие антиоксидантов существенное влияние оказывают ускорители вулканизации каучуков [1,2].

Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований [3-6] и посвящена изучению влияния цинковой соли диэтилдитиокарбамата цинка (ДЭДТК Zn) на ингибирующее действие бис-2 (окси-5метил-3третбутилфенил) метана

(антиоксидант 425) в процессе термоокислительной деструкции цис-1,4-полиизопрена.

Исследование ингибирующего действия антиоксиданта 425 и ДЭДТК Zn, а также их бинарных смесей проводилась в тщательно очищенном синтетическом цис-1,4-изопреновом каучуке СКИ-3. Методика очистки СКИ-3, антиоксиданта и ускорителя вулканизации, а также способ введения их в СКИ-3 описаны ранее [6]. Концентрация вводимых соединений составляла 0,01-0,05 г-моля/кг каучука, суммарная концентрация компонентов - 0,05 г-моля/кг каучука.

Оценка ингибирующего действия исследуемых соединений и их смесей различного молярного состава проводилась по индукционным периодам окисления манометрическим методом при 130°C в среде кислорода при давлении последнего 740 мм.рт.ст. [6], а также по изменению полос в ИК-спектрах, отвечающих колебанию связи $-\text{C}-\text{C}-$.

Для снятия спектров пленки изготавливались следующим образом. Приготавливался 3%-ный раствор каучука в бензоле и бензольные растворы АО-425 и ДЭДТК Zn. Предварительно каучук подвергался набуханию в бензоле в течение суток, после чего раствор ставился в специальную мешалку. Затем в раствор каучука добавлялось строго определенное количество исследуемого компонента или смеси компонентов, и полученная композиция тщательно перемешивалась в течение 3 ч для равномерного распределения исследуемых соединений в объеме каучука.

Из полученных описанным способом растворов на подложках из KBr готовились пленки каучука толщиной 15 мк, которые после достижения постоянного веса подвергались окислению в воздушном термостате при 130°C в течение 4 ч. Предварительно были получены спектры поглощения пленок, окисленных в течение 2 ч. Анализ показал, что в случае окисления пленок в течение 4 ч получают более заметные изменения интенсивности ряда полос спектров.

Инфракрасные спектры снимались на спектрометре ИКС-21 в диапазоне частот $600-4000\text{ см}^{-1}$.

Для идентификации полос поглощения была построена калибровочная кривая по полистиролу в координатах: волновое число, см^{-1} - показания шкалы барабана [7,8].

Даже качественный анализ полученных спектров позволяет сделать вывод о том, что наиболее сильное изменение претерпевает полоса 840 см^{-1} , отвечающая колебанию двойной свя-

Т а б л. 1. Влияние ДЭДТК Zn на ингибирующее действие АО-425 в процессе термоокисления СКИ-3 (130°C) в зависимости от молярного соотношения компонентов при их суммарной концентрации 0,05 г-моля/кг каучука

Концентрация вводимых компонентов, г-моль/кг каучука		Продолжительность индукционного периода окисления каучука, мин	Аддитивный эффект компонентов, мин	Площадь пика, соответствующая связи -C=C-, см ² свя.
АО-425	ДЭДТК Zn			
-	-	20	-	18,4*
-	-	250	-	20,2
0,01	-	480	-	20,7
0,02	-	650	-	21,9
0,03	-	850	-	24,3
0,04	-	1080	-	29,5
0,05	-	180	-	22,2
-	0,01	320	-	22,8
-	0,02	410	-	24,7
-	0,03	480	-	25,0
-	0,04	490	-	25,7
-	0,05	980	730	28,8
0,01	0,04	1100	890	28,5
0,02	0,03	1120	970	29,4
0,03	0,02	1100	1030	27,5
0,04	0,01			

*Площадь пика неокисленного каучука составляла 30,4 см².

зи [9]. Поэтому оценка степени окисления каучука проводилась на этой полосе. Для обработки результатов контуры полосы переносились на бумагу, из которой она вырезалась и взвешивалась с точностью до 0,0001 г. Перед этим был получен калибровочный график зависимости площади бумаги того же сорта от ее веса. На основании графика проводилось определение площади полосы, отвечающей колебанию связи -C=C-.

Из данных по окисляемости СКИ-3 в присутствии антиоксиданта, ускорителя вулканизации и их бинарных смесей, представленных в табл. 1, видно, что результаты исследований по индукционным периодам окисления согласуются с данными по ИК-спектроскопии.

Установлено: ДЭДТК Zn ингибирует процесс термоокислительной деструкции каучука, что соответствует литературным данным и связано со способностью ДЭДТК Zn разрушать образующиеся полимерные гидроперекиси по молекулярному механизму [10].

Изучение совместного действия АО-425 и ДЭДТК Zn при их постоянной суммарной концентрации 0,05 г-моля/кг каучу-

ка показывает, что ДЭДТК Zn усиливает ингибирующую способность АО-425 при молярных соотношениях антиоксидант: ускоритель, равных соответственно 1:4, 2:3 и 3:2. Однако эффективность ингибирующего действия систем антиоксидант: ускоритель практически не превышает эффективности действия АО-425 при концентрации последнего, равной суммарной концентрации компонентов. В данном случае имеет место эффект практического синергизма, связанный с действием компонентов смесей по разным механизмам [11]. На основании полученных данных можно предполагать, что в резинах, содержащих в качестве ускорителя вулканизации ДЭДТК Zn, количество дорогостоящего АО-425 может быть значительно снижено.

Вывод. Установлено, что диэтилдитиокарбамат цинка усиливает ингибирующее действие бис-(2-окси-5-метил-3-требутилфенил) метана в процессе термоокислительной деструкции СКИ-3 при молярном соотношении антиоксидант: ускоритель, равном соответственно 1:4, 2:3 и 3:2.

Л и т е р а т у р а

1. Ангерт Л.Г., Кузьминский А.С. Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах. М., 1957, с. 35.
2. Буйко Г.Н., Виноградова Т.Н. и др. Об эффективности действия некоторых противостарителей в зависимости от типа применяемых ускорителей вулканизации. - Каучук и резина, 1966, с. № 4, с. 7.
3. Борзенкова А.Я., Тарасова З.Н. Влияние 2-меркаптобензтиазола на ингибирующую активность фенольных антиоксидантов при окислении цис-1,4-изопренового каучука. - Каучук и резина, 1970, № 12, с. 14.
4. Борзенкова А.Я. и др. Способ стабилизации цис-1,4-изопренового каучука СКИ-3. Авт. свид-во № 393912 от 14.05. 1973 г.
5. Борзенкова А.Я., Скворцова О.Г., Тарасова З.Н. Способ защиты ненасыщенных каучуков и латексов от термоокислительной деструкции. - Авт.свид-во № 422253 от 7.12.1973 г.
6. Борзенкова А.Я. и др. К вопросу изучения влияния серусодержащих ускорителей вулканизации на ингибирующую активность фенольных антиоксидантов при окислении цис-1,4-полиизопрена и резин на его основе. - В сб.: Химия и технология органических производств. Т. VII, вып. II. М., 1977, с. 45-48.
7. Беллами Я. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963, с. 54.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965, с. 28.
9. Клаузен Н.А., Семенова Л.П. Атлас ИК-спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых

смесей. М., 1965, с. 19. 10. Брукс Л.А. Химические реакции триазолов и дитиокарбаматов, действующих как антиоксиданты. - Синтетические высокомолекулярные соединения, 1964, № 14, с. 183. 11. Борзенкова А.Я., Тарасова З.Н., Скворцова О.Г. Стабилизация каучуков и резин от различных видов старения. - В сб.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, вып. 4. Тамбов, 1970, с. 228.