

УДК 678.048.66.094.38:678.0.41.2

А.Я.Борзенкова, Г.Д.Кудинова,
Л.И.Соболева, С.П.Герасимович

К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНА
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ
N-ИЗОПРОПИЛ-N'-ФЕНИЛ-n-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

В последнее время для стабилизации полимерных материалов, в частности резин, широкое применение находят синергические смеси, что позволяет добиться большей эффективности стабилизации, чем это следует из аддитивного сложения индивидуальных показателей [1].

В конкретных рецептурах резиновых изделий для защиты их от термоокислительной деструкции, утомления и озонного растрескивания часто применяют систему противостарителей, включающую N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамин (продукт 4010 НА) и фенил- β -нафтиламин (неозон Д) в массовом соотношении 1:1.

В литературе отсутствуют достаточно глубокие обоснования о целесообразности совместного использования этих противостарителей.

Более того, имеются данные, показывающие, что система продукт 4010 НА - неозон Д не дает синергического эффекта [2]. В последних работах [3, 4] выявлено антагонистическое действие неозона Д на ингибирующую активность N, N'-дифенил-n-фенилендиамин (ДФФД).

Настоящее сообщение является продолжением ранее начатых исследований [5, 6] и посвящено изучению влияния неозона Д на эффективность защитного действия продукта 4010 NA при окислении каучука СКИ-3 и резин на его основе.

Продукт 4010NA, неозон Д и их смеси вводили в 2%-ные бензольные растворы СКИ-3, предварительно очищенного от введенных в него при полимеризации антиоксидантов экстракцией спирто-толуольной смесью согласно ГОСТ 1425-73, и изготавливали на стеклянных подложках пленки каучука (вес пленки 50 мг), которые подвергали окислению при температуре 140°C и давлении кислорода 700 мм рт. ст. Защитное действие изучаемых противостарителей и их смесей оценивали по продолжительности индукционных периодов окисления.

Для изучения влияния неозона Д на эффективность защитного действия продукта 4010 NA в процессе термоокислительной деструкции резин и воздействия на них многократных деформаций выбран рецепт брекерной смеси, содержащей на 100 мас. ч. СКИ-3 следующие ингредиенты (мас. ч.): сера - 2,8; альтакс - 0,4; каптакс - 0,4; белила цинковые - 5,0; стеарин технический - 2,0; технический углерод ПМ-100 - 55,0; масло ПН-6Ш - 3,0; N-нитрозодифениламин - 0,7; инден-кумароновая смола - 3,0; канифоль - 2,0; ПЭНД - 1,5; противостарители согласно данным табл. 2. Использованный для изготовления резиновых смесей каучук СКИ-3 содержал 0,4 мас. ч. неозона Д и 0,187 -ДФФД.

Смеси изготавливали в лабораторном резиносмесителе при 125°C, введение вулканизирующей группы осуществлялось на стандартных лабораторных вальцах, вулканизация - на гидравлическом прессе с паровым обогревом по режиму 143°C x 40 мин.

Для оценки свойств резин использовался комплекс методов, позволяющих оценить их основные свойства. Стойкость резин к тепловому старению оценивалась по показателям старения (P_{σ} и P_{ϵ}), характеризующим в % уменьшение прочности или относительного удлинения.

В табл. 1 приведены данные по определению индукционных периодов окисления СКИ-3 в присутствии изучаемых противостарителей, из которых видно, что при взятых массовых соотношениях продукта 4010NA и неозона Д продолжительность индукционных периодов окисления каучука ниже, чем у каучука, содержащего только продукт 4010NA. Следовательно, неозон Д в смеси с продуктом 4010NA оказывает инициру-

Таблица 1. Продолжительность индукционных периодов окисления СКИ-3 в зависимости от содержания противостарителей (температура - 140°C, давление кислорода - 700 мм рт. ст.)

| Противостарители и их концентрация, мас.ч. на 100мас.ч. СКИ-3 | | Индукционный период окисления, мин | Рассчитанные индукционные периоды аддитивного действия, мин |
|---|----------|------------------------------------|---|
| продукт 4010NA | неозон Д | | |
| 1,0 | - | 1800 | - |
| 1,0 | 0,2 | 1500 | 1850 |
| 1,0 | 0,4 | 1650 | 1950 |
| 1,0 | 0,6 | 1650 | 2150 |
| 1,0 | 0,8 | 1600 | 2250 |
| 1,0 | 1,0 | 1580 | 2400 |
| - | 0,2 | 50 | - |
| - | 0,4 | 150 | - |
| - | 0,6 | 350 | - |
| - | 0,8 | 450 | - |
| - | 1,0 | 600 | - |

ющее действие на процесс термоокислительной деструкции СКИ-3 при 140°C.

Изучение свойств брекерной резины и кинетики ее окисления в зависимости от состава стабилизирующей группы (табл. 2, рис. 1) показывает, что введение неозона Д не снижает, но и не повышает защитное действие продукта 4010NA при термоокислительной деструкции резин в процессе химической релаксации напряжения и теплового старения, а также при воздействии многократных деформаций растяжения. Эти данные не согласуются с результатами исследований, приведенными в табл. 1. Подобное, вероятно, можно объяснить ингибирующим действием других компонентов исследуемой резины, что превышает иницирующее действие неозона Д в смеси с продуктом 4010 NA, выявленное при окислении СКИ-3.

Таблица 2. Свойства бреккерной резины (100 мас. ч. СКИ-3) в зависимости от состава стабилизирующей системы

| Показатели | Концентрация неозона Д (мас.ч. при постоянной концентрации продукта 4010NA (1,0 мас. ч.)) | | |
|--------------------------------------|---|------|------|
| | - | 0,5 | 1,0 |
| Напряжение при 300% удлинении, МПа | 9,9 | 8,9 | 9,6 |
| Сопротивление разрыву исходное, МПа | 22,1 | 23,1 | 23,1 |
| После термостарения при 100°C - 24ч | 19,1 | 20,1 | 20,6 |
| - 48ч. | 17,3 | 18,4 | 18,4 |
| - 72ч. | 13,2 | 14,2 | 14,3 |
| - 96ч. | 12,2 | 13,2 | 12,7 |
| - 120ч. | 10,4 | 10,7 | 10,4 |
| Относительное удлинение исходное, % | 540 | 590 | 570 |
| После термостарения при 100°C - 24ч. | 368 | 467 | 450 |
| - 48ч. | 356 | 383 | 362 |
| - 72ч. | 302 | 336 | 321 |
| - 96ч. | 243 | 267 | 251 |
| - 120ч. | 211 | 236 | 211 |
| Остаточное удлинение,% | 26 | 28 | 26 |
| Сопротивление раздиру,кН/м | 106 | 107 | 102 |
| Эластичность по отскоку,% | | | |
| при 20°C | 32 | 33 | 32 |
| - 100°C | 49 | 49 | 49 |

Продолжение табл. 2.

| Показатели | Концентрация неозона Д (мас. ч. при постоянной концентрации продукта 4010NA (1,0 мас. ч.)) | | |
|------------|--|-----|-----|
| | - | 0,5 | 1,0 |

Твердость по ТМ-2, усл.ед.

| | | | |
|----------|----|----|----|
| при 20°C | 62 | 62 | 62 |
| - 100°C | 58 | 57 | 58 |

Усталостная выносливость при многократном растяжении ($\epsilon = 0\%$, $\epsilon = 200\%$, $T = 20^\circ\text{C}$), СТ_a циклы

| | | | |
|---|-------|-------|-------|
| Максимальное значение | 25000 | 18000 | 26000 |
| Минимальное значение | 17500 | 11750 | 14500 |
| Среднее значение | 22500 | 18000 | 21000 |
| Константа скорости химической релаксации напряжения- $K \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ($T = 130^\circ\text{C}$, $\epsilon = 60\%$) | 12,0 | 11,75 | 11,8 |

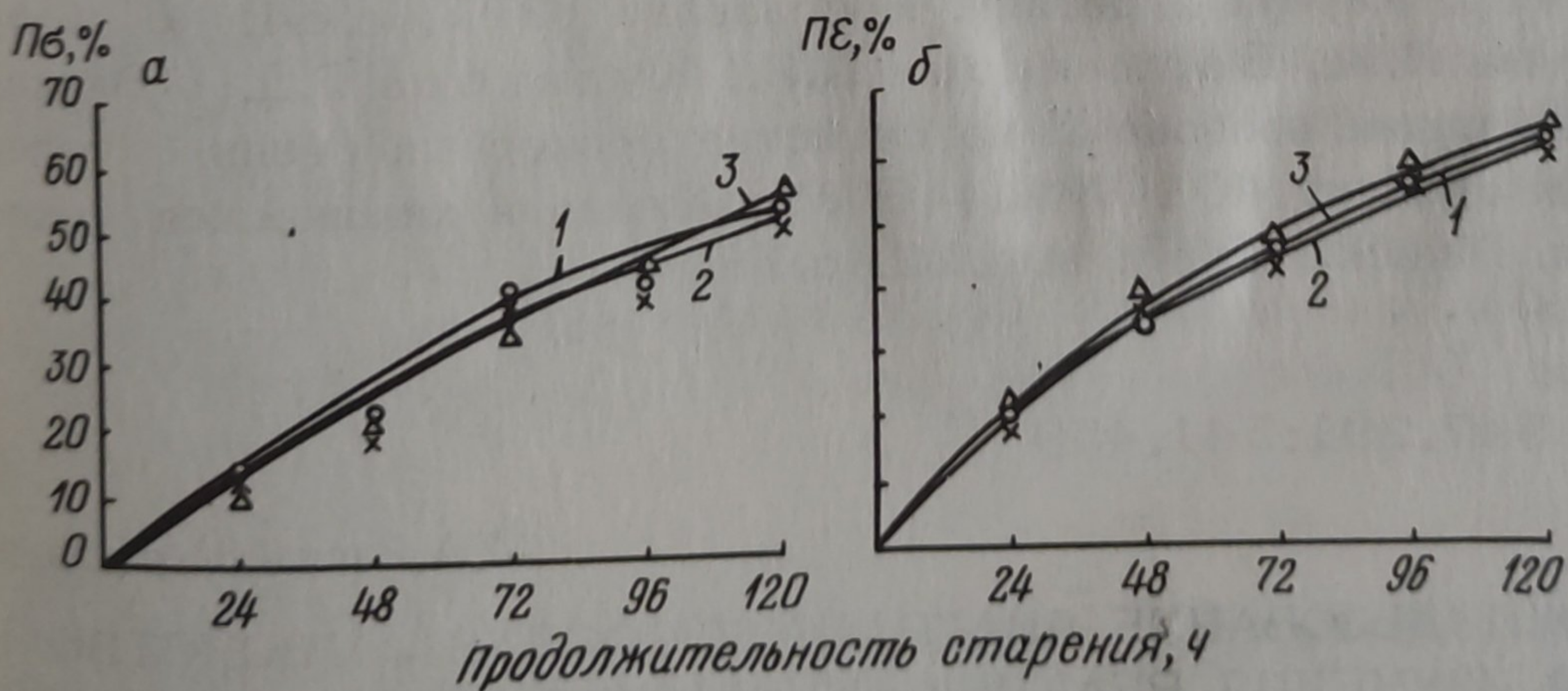


Рис. 1. Кинетика изменения прочности (а) и относительного удлинения брекерной резины (б) в процессе теплового старения (100°C) в зависимости от состава стабилизирующих групп: 1 - 1 мас. ч. 4010NA; 2 - 1,0 мас. ч. 4010NA + 0,5 мас. ч. неозона Д; 3 - 1,0 мас. ч. 4010NA + 1,0 мас. ч. неозона Д.

Итак, неозон Д в смеси с продуктом 4010NA оказывает иницирующее действие на процесс термоокислительной деструкции цис-1,4-полиизопрена СКИ-3 при 140°C.

Снижение концентрации неозона Д и полное его исключение из рецепта брекерной смеси на основе СКИ-3, содержащей 1 мас. ч. продукта 4010NA, не снижает термоокислительную стойкость резин и их усталостную выносливость.

Л и т е р а т у р а

1. Борзенкова А.Я., Тарасова З.Н., Скворцова О.Г. Стабилизация каучуков и резин от различных видов старения синергическими смесями. - В сб.: Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. Тамбов, 1970, с. 228.
2. Виноградова Т.Н., Фельдштейн М.С. Исследование защитного действия некоторых двойных систем стабилизаторов. - Каучук и резина, 1970, №8, с.22.
3. Влияние неозона Д на окислительную деструкцию каучука СКИ-3, стабилизированного ДФФД/ Л.В.Карпова, Ю.А.Львов, Е.Е.Сендерская, Н.П.Терещенко. - Каучук и резина, 1976, № 9, с.33.
4. Карпова Л.В., Пиотровский К.Б. Влияние неозона Д на термоокислительную стабильность, 1,4-цис-полиизопрена. - В сб.: Промышленность синтетического каучука. М., 1976, №10, с.10.
5. Борзенкова А.Я., Кудинова Г.Д., Соболева Л.И. Исследование совместного действия неозона Д с продуктом 4010NA и сантофлексом АW на свойства протекторных резин. - В сб.: Химическая технология. Сер. Каучук и резина. Ярославль, 1977, с.64.
6. Соболева Л.И., Борзенкова А.Я., Кудинова Г.Д. Влияние концентрации неозона Д на свойства брекерных резин, содержащих продукт 4010NA. - В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1977, вып.12. с.78.