

Г. Д. Кудинова, канд. техн. наук,
А. Я. Борзенкова, канд. хим. наук (БТИ)

ВЛИЯНИЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА И ЦИНКОВОЙ СОЛИ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА НА ИНГИБИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЦИС-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА *

Исследование совместного действия ускорителей вулканизации и антиоксидантов в термоокислительных процессах является актуальной проблемой, решению которой посвящено большое число работ [1-3]. Однако, несмотря на это, исследования в указанной области далеки от завершения. Вопрос правильного выбора антиоксиданта и ускорителя вулканизации и их соотношения весьма важен, поскольку эти факторы определяют эксплуатационные свойства резины.

В настоящей работе было изучено влияние 2-меркаптобензтиазола (2-МБТ) и цинковой соли 2-меркаптобензтиазола (Zn-2-МБТ) на ингибирующую способность фенил- β -нафтиламина (неозона Д) в процессе термоокисления цис-1,4-полиизопрена (СКИ-3).

Эффективность действия неозона Д в присутствии ускорителей вулканизации оценивали по изменению молекулярной массы каучука при окислении, которую определяли вискозиметрическим методом [4].

Каучук СКИ-3, используемый в исследованиях, подвергали очистке от антиоксидантов и вспомогательных веществ, остающихся частично в нем после полимеризации. Очистку проводили путем двукратного экстрагирования каучука спиртотолуольной смесью (70:30). Ускорители вулканизации и неозон Д в виде бензольных или ацетоновых растворов вводили в 2%-ный бензольный раствор каучука. Концентрация индивидуальных компонентов и суммарная концентрация двойных систем антиоксидант - ускоритель составляла 0,05 г-моль/кг каучука при соотношении компонентов в системе 0,04:0,01; 0,03:0,02; 0,02:0,03; 0,01:0,04. После тщательного перемешивания растворов, содержащих каучук и компоненты, из них получали пленки, одинаковые по толщине и массе, которые подвергали окислению в воздушном термостате при 130°C в течение определенного времени. Затем окисленные пленки растворяли в бензо-

* В работе принимала участие студ. Г.Ф.Фурсевич.

ле и определяли вязкость полученных растворов. Молекулярную массу каучука рассчитывали по уравнению

$$[\eta] = KM^{\alpha},$$

где $[\eta]$ - характеристическая вязкость раствора; M - молекулярная масса растворенного полимера; K и α - постоянные, характеризующие систему полимер - растворитель, и для СКИ-3 - бензол при 25°C соответственно равны $2,29 \cdot 10^{-7}$ и $1,33$.

Результаты исследования представлены на рис. 1, а и б. 2-МБТ ускоряет окисление каучука (рис. 1, а), что согласуется с литературными данными и объясняется высокой активностью его радикалов, которые рекомбинируют между собой и не рекомбинируют с радикалами углеводорода [1]. Интенсивность окис-

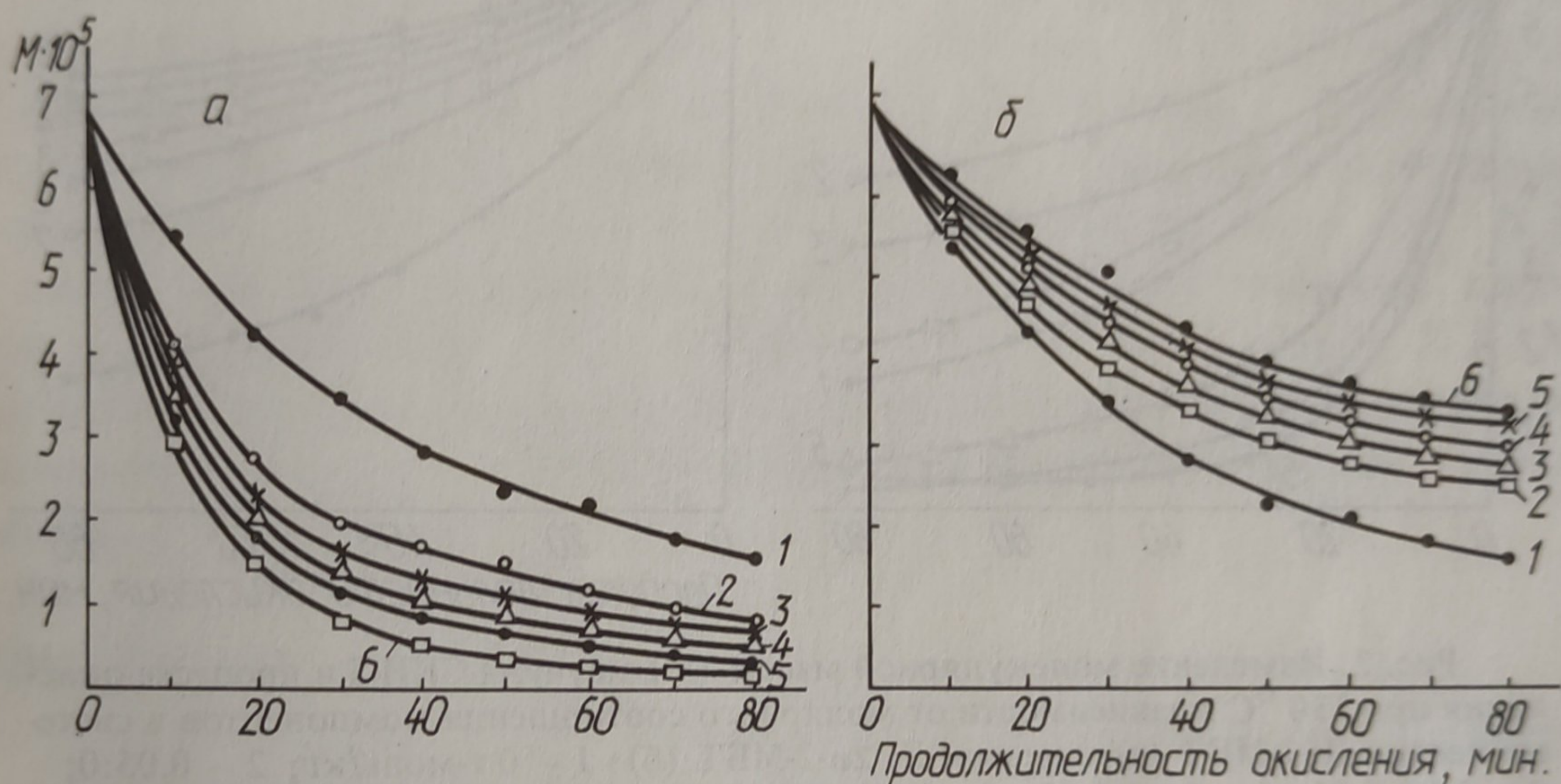


Рис. 1. Изменение молекулярной массы (M) каучука СКИ-3 в процессе окисления при 130°C в зависимости от молярной концентрации 2-МБТ (а) и Zn-2-МБТ (б): 1 - 0 г-моль/кг; 2 - 0,01; 3 - 0,02; 4 - 0,03; 5 - 0,04; 6 - 0,05 г-моль/кг каучука.

ления СКИ-3 в присутствии 2-МБТ находится в прямой зависимости от его концентрации. С увеличением концентрации 2-МБТ интенсивность окисления СКИ-3 возрастает.

Иначе ведет себя Zn-2-МБТ (рис. 1, б). В отличие от 2-МБТ Zn-2-МБТ ингибирует окисление каучука СКИ-3. Это подтверждает ранее полученные результаты [3] и говорит о том, что изменение структуры тиазольного ускорителя приводит к изменению механизма его действия при термоокислительных процессах. Zn-2-МБТ разрушает гидропероксиды каучука по молекулярному механизму с образованием стабильных продуктов [5]. Следовательно, не все тиазолы, как это указывалось в работе [1], могут вести себя аналогично 2-МБТ и ускорять процессы окисления каучука.

Как видно из рис. 1, б, ингибирующее действие Zn-2-МБТ возрастает с увеличением ее концентрации.

Изучение совместного действия неозона Д с тиазольными ускорителями вулканизации в процессе термоокисления каучука СКИ-3 показывает, что 2-МБТ и Zn-2-МБТ по-разному влияют на ингибирующее действие неозона Д. 2-МБТ снижает эффективность защитного действия неозона Д при всех мольных соотношениях компонентов в системе неозон Д - 2-МБТ (рис. 2, а). Причем, как видно из представленных данных, система неозон Д - 2-МБТ при соотношении компонентов 0,02 : 0,03 и 0,01 : 0,04 ускоряет окисление каучука СКИ-3.

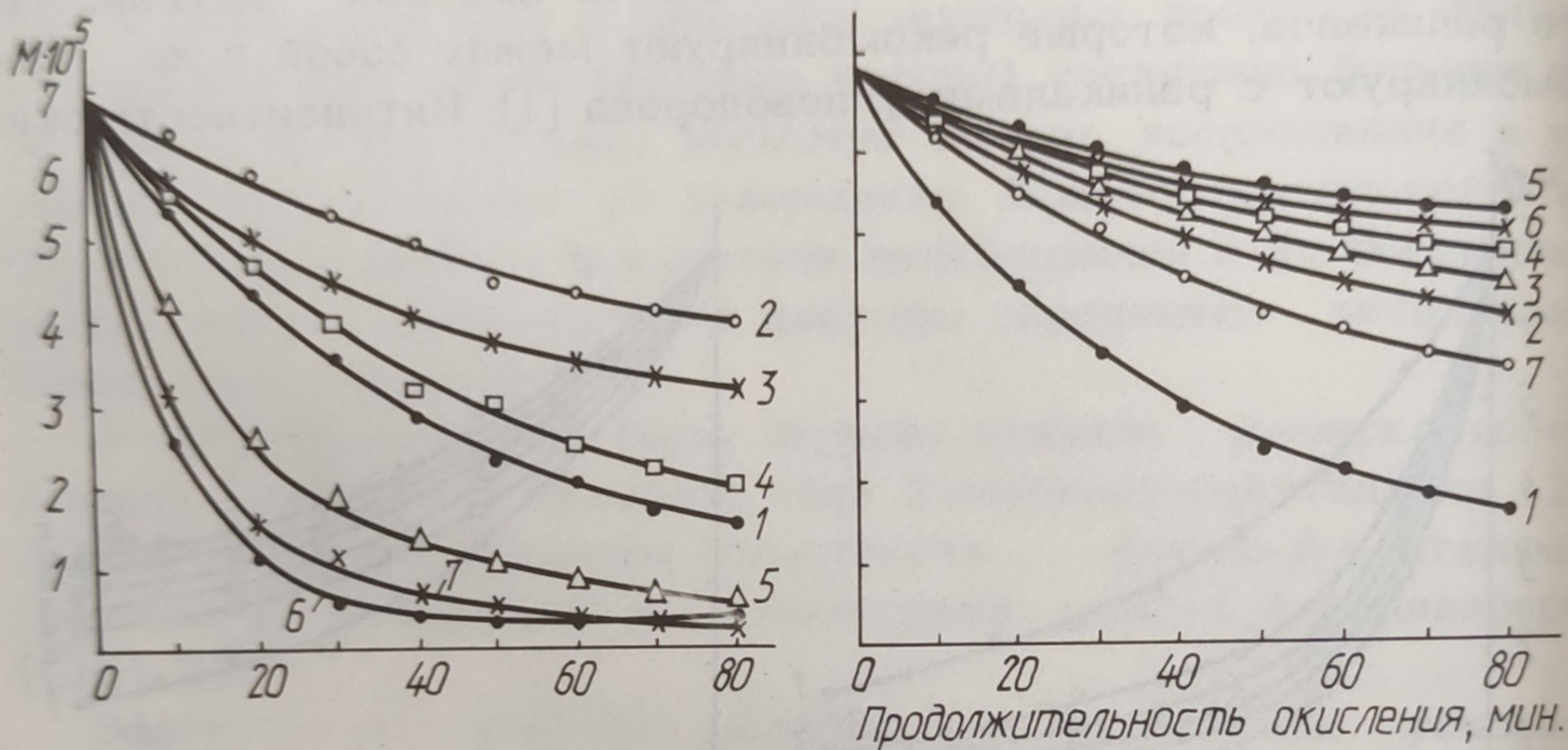


Рис. 2. Изменение молекулярной массы (М) каучука СКИ-3 в процессе окисления при 130 °С в зависимости от молярного соотношения компонентов в системе неозон Д: 2-МБТ (а) и неозон Д: Zn-2-МБТ (б): 1 - 0 г-моль/кг; 2 - 0,05:0; 3 - 0,04:0,01; 4 - 0,03:0,02; 5 - 0,02:0,03; 6 - 0,01:0,04; 7 - 0:0,05 г-моль/кг каучука.

Из рис. 2, б следует, что Zn-2-МБТ является более слабым ингибитором окисления СКИ-3 по сравнению с неозоном Д. Однако при совмещении Zn-2-МБТ с неозоном Д-Zn 2-МБТ усиливает эффективность неозона Д. Ингибирующее действие двойных систем неозон Д - Zn-2-МБТ превышает ингибирующее действие индивидуальных компонентов при концентрации последних, равной суммарной концентрации их в системе (0,05 г-моль/кг каучука). При этом наибольшая эффективность системы неозон Д - Zn-2-МБТ наблюдается при соотношении компонентов 0,02 : 0,03.

Можно полагать, что снижение или увеличение ингибирующей способности неозона Д в присутствии тиазольных ускорителей вулканизации в процессе окисления каучука СКИ-3 связано с действием компонентов по разным механизмам [1, 6]. Эффективность неозона Д в значительной степени определяется механизмом действия тиазольного ускорителя.

Л и т е р а т у р а

1. Кузьминский А.С., Лежнев Н.Н., Зуев Ю.С. Окисление каучуков и резин. - М., 1957. - 320 с.
2. Борзенкова А.Я. Исследование совместного действия фенольных антиоксидантов с серусодержащими ускорителями вулканизации в процессе термоокислительной деструкции цис-1,4-изопренового каучука и резин на его основе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - М., 1972. - 32 с.
3. К вопросу изучения влияния серусодержащих ускорителей вулканизации на ингибирующую активность фенольных антиоксидантов при окислении цис-1,4-полиизопрена и резин на его основе / А.Я.Борзенкова, Г.Д.Кудинова, В.М.Дудко, А.И.Григорчук. - В сб.: Химия и технология органических производств. М., 1977, вып. 7, с. 45-48.
4. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. - М., 1963. - 335 с.
5. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. - М., 1980. - 264 с.
6. Брукс Л.А. Химические реакции тиазолов и дитиокарбаматов, действующих как антиоксиданты. - Синтетические высокомолекулярные соединения, 1964, № 14, с. 183-186.