

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФЕНАМИДОВ НА ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ  
НЕОЗОНА Д В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ КАУЧУКА СКИ-3

На эффективность защитного действия антиоксидантов в процессе термоокислительной деструкции резин существенное влияние оказывают компоненты, входящие в их состав [1]. В частности, ускорители вулканизации в зависимости от их структуры, структуры антиоксиданта и количественного соотношения антиоксидант : ускоритель могут усиливать или ослаблять ингибирующую активность антиоксидантов [2].

В настоящей работе продолжено изучение влияния ускорителей вулканизации на ингибирующее действие неозона Д в процессе термоокисления каучука СКИ-3 [3].

В качестве объектов исследования были взяты различные по структуре сульфенамидные ускорители: N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц) и N-оксадиэтилен-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид М).

Ингибирующее действие сульфенамидов и систем неозон Д:сульфенамид оценивали по изменению молекулярной массы каучука в процессе термоокисления, которую определяли вискозиметрическим методом [4].

Технический каучук СКИ-3 очищали от имеющегося в нем антиоксиданта двукратным экстрагированием спиртотолуольной смесью (70:30). Сульфенамиды и неозон Д в виде бензольных растворов вводили в 2 %-ный бензольный раствор каучука. Концентрация сульфенамидов изменялась от 0,01 до 0,05 г-моль/кг каучука. Суммарная концентрация систем неозон Д: сульфенамид 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. Из растворов каучука и каучука с компонентами готовили пленки, одинаковые по толщине и массе. Пленки окисляли в воздушном термостате при 130 °С. Затем их растворяли в бензоле и определяли вязкость полученных растворов. Молекулярную массу каучука рассчитывали по уравнению  $[\eta] = KM^\alpha$ , где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость раствора; М — молекулярная масса растворенного полимера; К и  $\alpha$  — постоянные, характеризующие систему полимер—растворитель, для СКИ-3 — бензол при 25 °С, соответственно, равные  $2,29 \cdot 10^{-7}$  и 1,33.

Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2.

Из данных рис. 1 следует, что сульфенамид М и сульфенамид Ц ингибируют окисление каучука СКИ-3. Можно полагать, что эти ускорители действуют как

превентивные антиоксиданты, разлагающие гидропероксиды по молекулярно-механизму [2]. Ингибирующее действие исследуемых сульфенамидов зависит от их структуры и концентрации. С увеличением концентрации сульфенамида М термоокислительная деструкция цепей каучука замедляется, о чем свидетельствует возрастание его молекулярной массы (см. рис. 1, а).

Замена радикала N-оксидаэтилен- на радикал N-циклогексил- изменяет характер действия сульфенамидного ускорителя. Ингибирующая активность сульфенамида Ц ниже, чем сульфенамида М. С увеличением концентрации сульфенамида Ц ингибирующее действие его на термоокисление СКИ-3 снижается и при концентрации выше 0,03 г-моль/кг каучука он становится инициатором процесса окисления каучука (см. рис. 1, б).

Анализ результатов исследования систем неозон Д:сульфенамидный ускоритель показывает, что эффект их совместного действия зависит от структуры сульфенамида и мольного соотношения компонентов в системе (рис. 2).

Сульфенамид М усиливает ингибирующее действие неозона Д. Наибольшая эффективность действия системы неозон Д:сульфенамид М достигается при меньшей мольной доле в ней ускорителя. Увеличение мольной доли суль-

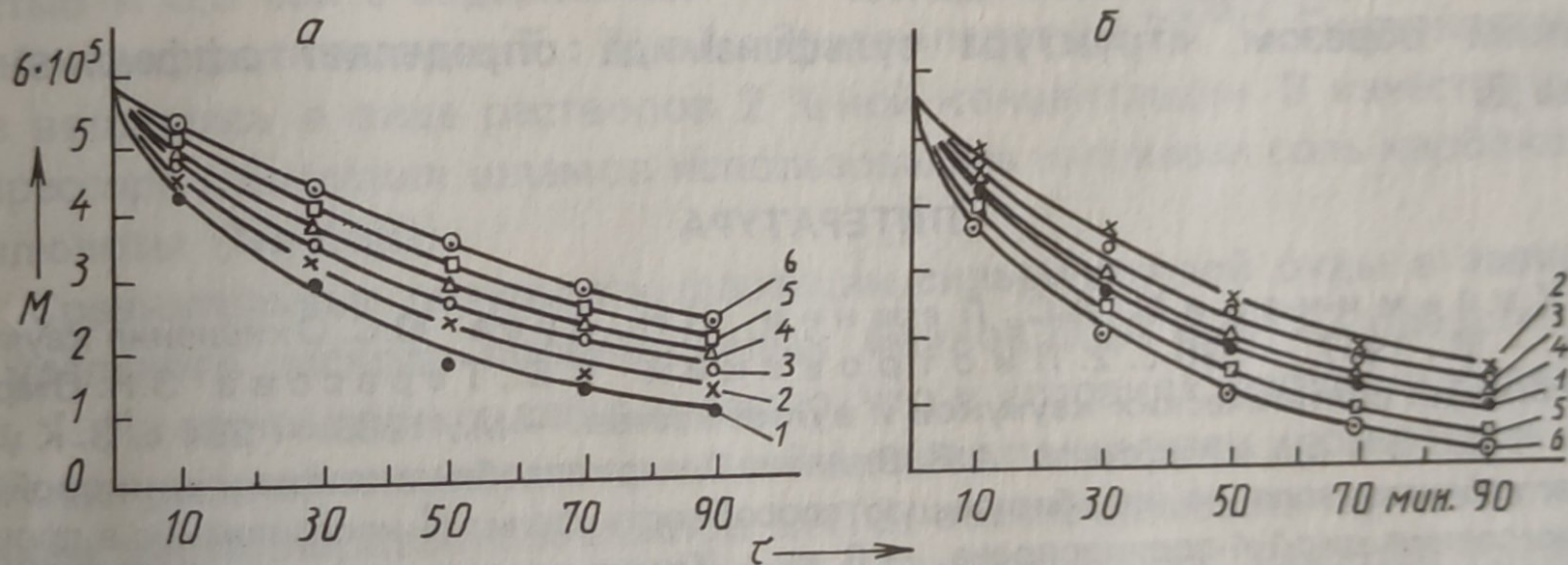


Рис. 1. Изменение молекулярной массы (М) каучука СКИ-3 в процессе окисления при 130 °С в зависимости от молярной концентрации сульфенамида М (а) и сульфенамида Ц (б):

1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,03; 5 — 0,04; 6 — 0,05 г-моль/кг каучука.

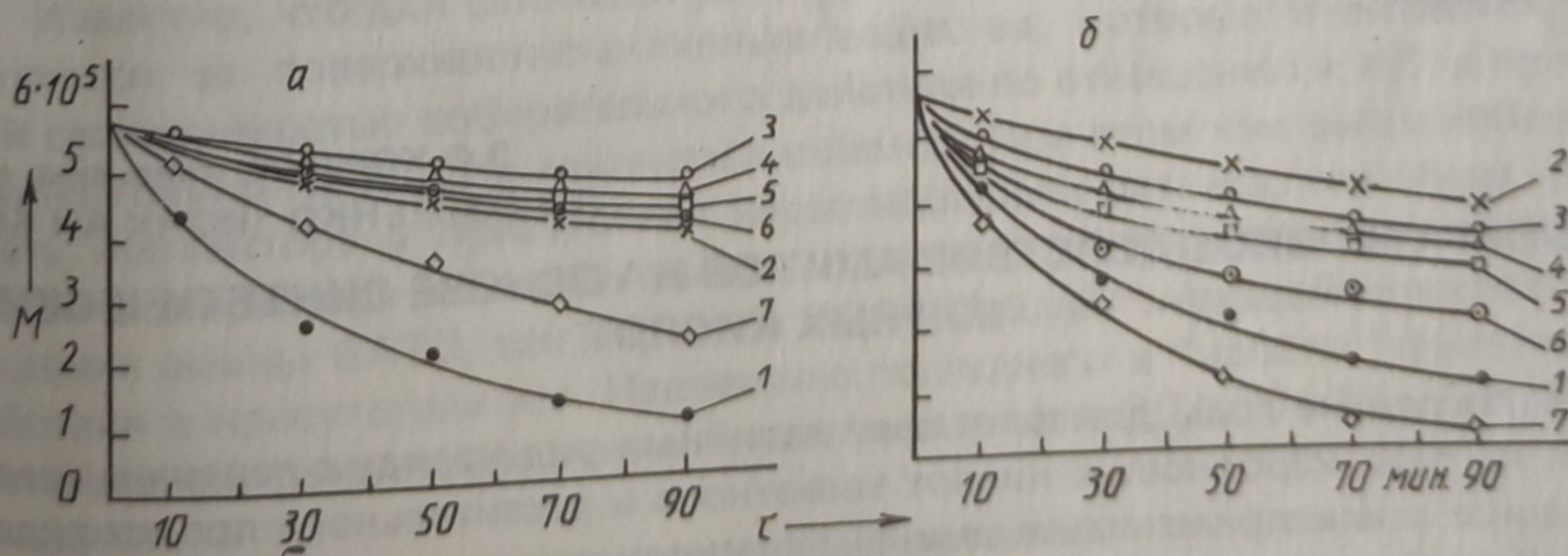


Рис. 2. Изменение молекулярной массы (М) каучука СКИ-3 в процессе окисления при 130 °С в зависимости от молярного соотношения компонентов в системе неозон Д: сульфенамид М (а) и неозон Д: сульфенамид Ц (б): 1 — 0; 2 — 0,05:0; 3 — 0,04:0,01; 4 — 0,03:0,02; 5 — 0,02:0,03; 6 — 0,01:0,04; 7 — 0:0,05 г-моль/г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

фенамида М приводит к снижению ингибирующей активности неозона Д, приближая эффективность защитного действия системы к действию индивидуального антиоксиданта (см. рис. 2, а).

Из рис. 2, б следует, что сульфенамид Ц снижает эффективность неозона Д при всех мольных соотношениях компонентов. В присутствии системы неозон Д — сульфенамид Ц происходит интенсивное снижение молекулярной массы каучука в процессе его термоокисления, возрастающее затем с увеличением концентрации сульфенамида Ц в системе.

Усиление эффективности неозона Д в присутствии сульфенамида М связано, по-видимому, с действием компонентов системы по различным механизмам ингибирования процесса окисления: неозон Д обрывает цепи окисления по радикальному механизму, а сульфенамид М разрушает гидропероксиды по молекулярному механизму [1, 2]. Снижение эффективности неозона Д в присутствии сульфенамида Ц в процессе термоокисления СКИ-3 можно объяснить, согласно данным [2], рекомбинацией радикалов ускорителя и антиоксиданта, конкурирующей с реакцией радикалов антиоксиданта и водорода и тем самым снижающей эффективность антиоксиданта. Кроме того, происходит дополнительное иницирование окисления каучука, в результате чего возрастает расход антиоксиданта.

Таким образом, структура сульфенамида определяет эффективность неозона Д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьминский А.С., Лежнев Н.Н., Зувев Ю.С. Окисление каучуков и резин. — М., 1957. — 320 с.
2. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. — М., 1980. — 264 с.
3. Кудина 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. — В кн.: Химия и химическая технология. Минск, 1983, вып. 18, с. 86—89.
4. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. — М., 1963. — 335 с.