

Фундаментальная и прикладная химия, химическая технология

УДК 675.03.031.81

Профессор Ю.Ф. Шутилин, ассистент А.С. Казакова,
доцент О.В. Карманова,
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии переработки полимеров,
тел. (473) 249-92-37
профессор В.В. Моисеев
(ООО «Банк инноваций») тел. (473) 253-56-26

Особенности старения полиизопрена в присутствии радикал-стабилизирующих добавок и их комбинаций

Рассмотрены изменения молекулярно-структурных и реологических характеристик очищенного (пересажженного) каучука СКИ-3, заправленного противостарителями аминного типа.

Changes molekuljarno-structural and rheologica characteristics of the cleared (rebesieged) rubber SKI-3 filled antiagers of the aminny of type are considered.

Ключевые слова: полиизопрен, старение, термоокисление, стабилизация, структура и свойства.

Старение как основная причина выхода из строя резиновых изделий находится в сфере постоянного внимания исследователей [8]. Теоретически и практически обоснованы [17] основные принципы и этапы окисления как эластомеров, так и пластиков. Применение термофлуктуационных представлений к обоснованию химических реакций в полимерах позволило несколько расширить описание кинетики и механизма теоретических превращений каучуков и пластиков. Некоторые возможности применения подобного подхода представлены в предлагаемой работе.

Ранее при изучении старения товарных полидиенов при температурах 20 и 100 °С [1] были определены основные тенденции и направления окисления полидиенов в условиях, близких к их переработке и применению. Установлено, что имеющиеся в товарных каучуках противостарители снижают объективность оценки эффектов старения, что связано с их неконтролируемым влиянием на химические реакции стабилизаторов технических каучуков. Это затрудняет получение воспроизводимых и достоверных результатов.

Переосаждением и последующим вводом различных противостарителей были выявлены изменения характера старения исследуемых полидиенов. Выбранные противостарители замедляют (или предотвращают) как межмономерные, так и окислительные процессы деструкции полидиенов.

В качестве объектов исследования использовали образцы очищенного (пересажженного) каучука СКИ-3, заправленного противостарителями аминного типа: N-изопропил-N/-фенил-п-фенилендиамином (Диафеном ФП); фенольного типа: 4-метил-2,6-ди-третбутилфенолом (Агидолом 1) и 2,2'-метилден-бис (4-метил-6-третбутилфенолом); антикорчингом – фталевым ангидридом (технический продукт марки Б, содержание фталевой кислоты 8,0 % мас.) в дозировке 0,5 мас. ч.

Из толуольных 1 %-ных растворов каучука и его смесей с противостарителями получали пленки толщиной 20 мкм на предметных натрий-силикатных стеклах. Образцы прогревали в термостате от 6 мин до 45 ч при 100 °С и на воздухе при 20 °С от 1 до 40 сут с периодическим отбором проб (стекол с пленками) на испытания. Характеристическую вязкость толуольных растворов пленок оценивали на капиллярном вискозиметре ВПЖ-2.

Изменения структуры и состава образцов изучали методом ИКС на приборе «ФСМ 1201» в диапазоне частот 400-4000 см^{-1} .

Согласно экспериментальным данным (рис. 1) общий вид кинетики старения при 100 °С пересаженого каучука в присутствии противостарителей практически не изменяется в сравнении с пересаженым СКИ-3.

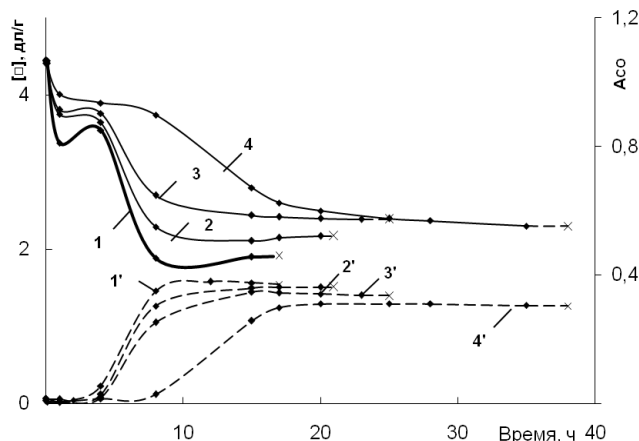


Рис. 1. Изменения характеристической вязкости (1-4) и оптической плотности по группам СО (1'-4') пленок пересаженого СКИ-3 от времени прогрева при 100 °С: 1 – без противостарителя; 2 – Агидол-1; 3 – Агидол-2; 4 – Диафен ФП

Наблюдали те же 5 зон изменения характеристической вязкости и соответствующие им изменения структурно-химических параметров исследуемых образцов: I – индукционный период; II – спад характеристической вязкости вследствие межмономерной деструкции слабых, «дефектных» связей без видимого участия кислорода по методу ИКС; III – плато характеристической вязкости вследствие компенсации процессов деструкции структурированием при незначительном присоединении кислорода и расходовании CH_2 групп; IV – окислительная деструкция, на что указывает корреляция между спадом характеристической вязкости (уменьшением доли CH_2 групп) и повышением доли СО групп по данным ИК-спектроскопии; V – стабилизация молекулярной структуры. Незначительно увеличивается индукционный период (τ_{kl}): от 0,1 ч – для пересаженого каучука и заправленного Агидолом-1 до 0,2 ч – заправленного Агидолом-2 и 0,3 ч – заправленного Диафеном ФП.

В присутствии противостарителей фенольного типа время до начала активного присоединения кислорода (τ_{H4}) не изменяется по сравнению с пересаженым СКИ-3 и со-

ставляет ~ 4 ч. В присутствии Диафена ФП время до начала активного присоединения кислорода τ_{H4} резко возрастает и составляет ~ 8 ч, также сокращается количество присоединенных кислородсодержащих групп. Отмечено снижение интенсивности межмономерной и кислородной деструкции по величине изменения характеристической вязкости в основных периодах.

По завершении испытания общее количество присоединенных кислородсодержащих групп при использовании Агидола-1 сокращается $\sim$ на 5 %, при использовании Агидола-2 $\sim$ на 15 %, при использовании Диафена ФП $\sim$ на 20 %, а время до потери образцами растворимости (τ_x) увеличивается в порядке их расположения: Агидол-1 – до 20 ч, Агидол-2 – до 22 ч, Диафен ФП – до 38 ч.

При использовании Агидола-1 в качестве противостарителя (рис. 2) сохраняется трехэтапный спад характеристической вязкости аналогично пересаженому каучуку. С введением Агидола-2 и Диафена ФП в композиции на основе полидиенов (как показано на примере СКИ-3) при 20 °С выделено 5 зон изменения характеристической вязкости образцов.

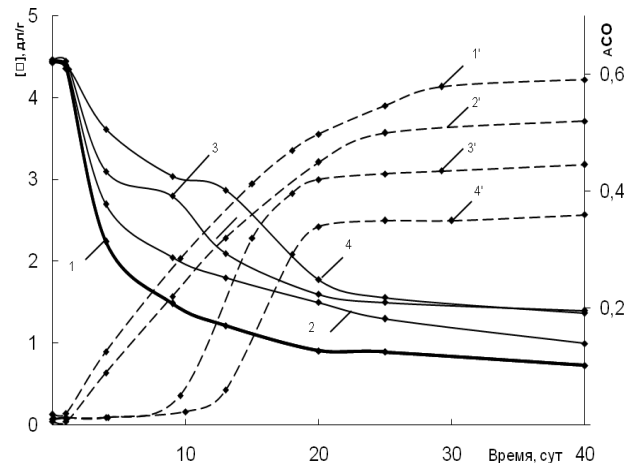


Рис. 2. Изменения характеристической вязкости (1-4) и оптической плотности по группам СО (1'-4') пленок пересаженого СКИ-3 от времени прогрева при 20 °С: 1 – без противостарителя; 2 – Агидол-1; 3 – Агидол-2; 4 – Диафен ФП

Данные ИК-спектроскопии подтверждают, что начало активного присоединения кислорода (τ_{H4}) совпадает по времени со вторым спадом характеристической вязкости. Время до начала активного присоединения кислорода увеличивается и для СКИ-3 с Агидолом-2 составляет 10 сут, с Диафеном ФП – 13 сут.

Аналогично снижается и интенсивность присоединения кислородсодержащих групп.

Установлено снижение интенсивности межмономерной и кислородной деструкции по изменениям характеристической вязкости в основных периодах в ряду: переосажденный полидиен > полидиен + Агидол-1 > полидиен + Агидол-2 > полидиен + Диафен ФП.

Отмеченное увеличение времени до начала активного присоединения кислорода (индукционного периода окисления или периода индукции) в ряду Агидол-1 < Агидол-2 < Диафен ФП связано со скоростью расходования стабилизаторов. При старении полиизопренов в присутствии Агидола-2 и Диафена ФП скорость расходования их замедляется с течением времени ввиду образования побочных продуктов при окислении и их взаимодействия с исходными стабилизаторами, а также в следствие эффективности побочных продуктов как самостоятельных стабилизаторов (например, хинонов).

Использование Диафена ФП приводит к снижению скорости поглощения кислорода в ходе старения полиизопрена, что подтверждают литературные данные [3, 6-8, 9]. Кроме того, отмечено [8], что производные *n*-фенилендиамина являются эффективными ингибиторами гелеобразования, что проявляется даже при небольших их дозировках. Однако они обладают повышенной летучестью и вымываемостью водой [8].

Одним из путей предотвращения нежелательных побочных реакций стабилизаторов является переход от индивидуальных стабилизаторов к смесям [9]. Актуален выбор эффективных смесей стабилизаторов, результатом взаимодействия которых является то, что действие смеси стабилизаторов оказывается более эффективным, чем эффективность каждого из индивидуальных стабилизаторов [6].

Высокий стабилизирующий эффект фенилендиамина – Диафена ФП и необходимость последующей защиты резиновых смесей от преждевременной вулканизации с применением широко используемого и недорогого антикорчинга явились предпосылками для изучения совместного влияния противостарителя Диафена ФП и антикорчинга – фталевого ангидрида на изменение свойств полидиенов при старении.

Согласно экспериментальным данным, (рис. 3) при 100 °С форма кривой (5 зон снижения характеристической вязкости) кинетики

старения СКИ-3 в присутствии фталевого ангидрида практически не изменяется по сравнению с переосажденным СКИ-3.

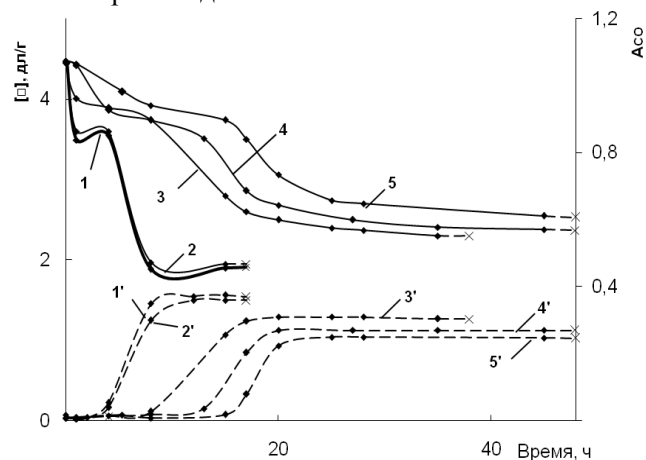


Рис. 3. Изменения характеристической вязкости (1-5) и оптической плотности по группам СО (1'-5') пленок переосажденного СКИ-3 от времени прогрева при 100 °С: 1 – без противостарителя; 2 – фталевый ангидрид; 3 – Диафен ФП; 4 – Диафен ФП + Агидол-2 (1:1); 5 – Диафен ФП + фталевый ангидрид (1:1)

При введении в каучук смеси Агидола-2 и Диафена ФП кинетику старения следует рассматривать относительно наиболее «сильного» противостарителя – Диафена ФП. Прослеживается увеличение индукционного периода ($\tau_{к1}$) до 1 ч прогрева, времени до начала активного присоединения кислорода ($\tau_{н4}$) до 13 ч прогрева и общей продолжительности испытания ($\tau_{кх}$) до 45 ч. Интенсивность присоединения кислородсодержащих групп снижается относительно СКИ-3, заправленного Диафеном ФП.

Использование смеси Диафена ФП и фталевого ангидрида способствует сохранению индукционного периода ($\tau_{к1}$) продолжительностью 1 ч и общей продолжительности испытания ($\tau_{кх}$) до 45 ч, увеличению времени до начала активного присоединения кислорода ($\tau_{н4}$) до 15 ч прогрева. Интенсивность присоединения кислородсодержащих групп снижается относительно СКИ-3, заправленного Диафеном ФП + Агидолом-2 [10-15].

В присутствии комбинаций Диафена ФП и Агидола-2, а также Диафена ФП и фталевого ангидрида (рис. 4) изменения характеристической вязкости описываются кривыми с двумя спадами.

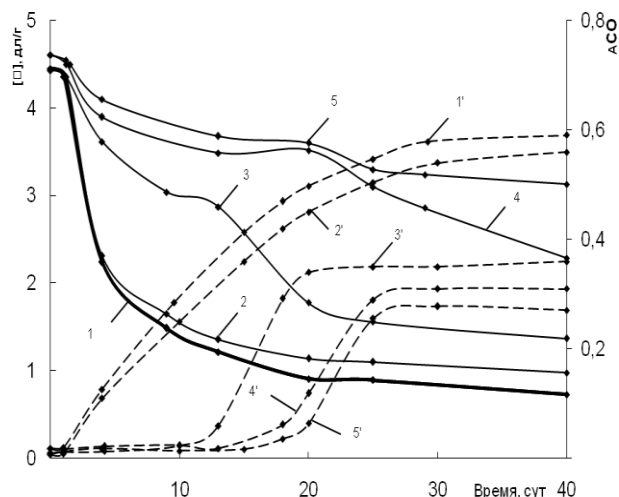


Рис. 4. Изменения характеристической вязкости (1-5) и оптической плотности по группам СО (1'-5') пленок переосажденного СКИ-3 от времени прогрева при 20 °С: 1 – без противостарителя; 2 – фталевый ангидрид; 3 – Диафен ФП; 4 – Диафен ФП + Агидол-2 (1:1); 5 – Диафен ФП + фталевый ангидрид (1:1)

Согласно данным ИК-спектроскопии начало активного присоединения кислорода (τ_{H4}) совпадает по времени со вторым спадом характеристической вязкости, и кинетика окисления каучука СКИ-3 в присутствии данных стабилизаторов аналогична товарному каучуку. Время до начала активного присоединения кислорода увеличивается и для СКИ-3 с Диафеном ФП и составляет 13 сут, с комбинацией Диафена ФП и Агидола-2, а также Диафена ФП и фталевый ангидрида – 20 сут. Аналогично снижается и интенсивность присоединения кислородсодержащих групп [10-15].

Помимо этого при введении комбинаций радикал-стабилизирующих добавок индукционный период увеличивается и составляет 1,3 сут для комбинации Диафена ФП и Агидола-2 и 1,5 сут для комбинации Диафена ФП и фталевый ангидрида.

Использование Диафена ФП в комбинации с Агидолом-2 и фталевый ангидридом способствует снижению выпотевания аминного противостарителя даже после 40 сут испытания.

Установлено [14, 16-18], что эффект синергизма действия смесей добавок (на примере Диафена ФП и Агидола-2; Диафена ФП и фталевый ангидрида) в каучуках вероятно связан с образованием как при 20 °С, так и при 100 °С промежуточных соединений комплекс-

ного типа. Эти соединения, возможно, имеют в своем составе «гетероатомные» связи вида $-C-N-O-C-$, которые намного эффективнее распадаются на радикалы, чем связи в аминах или во фталевом ангидриде. Они статистически более вероятно взаимодействуют с макрорадикалами каучуков во всех вариантах старения и при переработке. Подобные гетероатомные связи образуются в смесях Диафена ФП с моно- и дифенолами. Однако защитное действие этих смесей менее эффективно, чем смесей Диафена ФП с фталевым ангидридом. Гетероатомные переходы обеспечивают эффективную защиту каучуков от старения при 20 и 100 °С, а также определяют комбинацию (Диафен ФП + фталевый ангидрид) – 1:1 как активный антикорчинг. Кроме того, следует учитывать, что в техническом фталевом ангидриде присутствует фталевая кислота, а в кислой среде из Диафена ФП с большей вероятностью может образоваться стабильный ион-радикал (имеющий положительный заряд). Это одновременно способствует повышению эффективности ингибитора [8] и дополнительному взаимодействию иона со фталевым ангидридом.

Одной из нежелательных характеристик стабилизаторов является их летучесть. Уменьшение летучести стабилизаторов, зависящей от их химической природы, напрямую связано с увеличением их молекулярной массы. Из литературных данных [8] известно, что Диафен ФП обладает не только повышенной летучестью, но и сравнительно плохо распределяется в резиновых смесях и вследствие этого интенсивно мигрирует на поверхность резиновых изделий в процессах хранения и эксплуатации [4, 8, 9]. Этот факт доказан снижением характеристической вязкости при 20 °С композиций, содержащих Диафен ФП в сравнении с образцами, содержащими смесь Диафена ФП и фталевый ангидрида (1:1).

Снижение вымывания Диафена ФП при использовании смеси Диафена ФП и фталевый ангидрида (1:1) может быть также объяснено возможностью физико-химической модификации молекул Диафена ФП другим компонентом резиновой смеси (фталевым ангидридом) с получением молекулярных комплексов. В данном случае избыток несвязанных молекул Диафена ФП в молекулярных комплексах уменьшается. При этом молекулы Диафена ФП, не связанные в комплексе, будут мигрировать на поверхность каучука, а их недоста-

ток будет восполняться за счет распада молекулярных комплексов. Это приводит к замедлению миграции Диафена ФП на поверхность каучуков и резин, что способствует более эффективному использованию Диафена ФП в смеси с фталевым ангидридом в качестве невымываемого стабилизатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казакова, А.С. Кинетика окисления полиизопрена в присутствии активных добавок [Текст] / А.С. Казакова, О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин // Вестник МИТХТ. – 2010. – № 5. – С. 88-90.
2. Шутилин, Ю.Ф. Влияние сочетаний ингредиентов на химическую активность полиизопренов [Текст] / Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова, А.С. Казакова, А.А. Глухова // Вестник ВГУ. – 2010. Т 12. – № 4. – С. 415-418.
3. Кузьминский, А. С. Окисление каучуков и резин [Текст] / А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев. – М.: Госхимиздат, 1957. – 319 с.
4. Моисеев, В. В. Новые эффективные ингибиторы радикальных процессов [Текст] / В. В. Моисеев, И. Т. Полуэктов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – 21 с.
5. Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров [Текст]: / Н. Грасси; под ред. Ю. М. Малинского. – М.: Издательский, 1959. – 252 с.
6. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины [Текст]: / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, А. М. Буканов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1978. – 528 с.
7. Моисеев, В. В. Старение и стабилизация бутадиен-стирольных каучуков [Текст] / В. В. Моисеев, В. В. Косовцев, А. К. Резова, Н. И. Романова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 102 с.
8. Шляпников, Ю. А., Антиокислительная стабилизация полимеров [Текст] / Ю. А. Шляпников, С. Г. Кирюгакин, А. П. Марьин. – М., 1986. – 252 с.
9. Казакова, А.С. Влияние антикорчингов на процессы переработки эластомеров [Текст] / А.С. Казакова, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова // Четвертая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием "Modern problems of polymer science". Тезисы докладов. – СПб., 2008. – С. 75.
10. Казакова, А.С. Влияние антикорчингов на процессы структурирования эластомеров [Текст] / А.С. Казакова, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова // Материалы XII Международной научно-технической конференции "Научные химические технологии - 2008". – Волгоград, 2008. – С. 268-269.
11. Казакова, А.С. Об изменении свойств СКИ-3 при термообработке в присутствии химически активных добавок [Текст] / А.С. Казакова, И.К. Серегина, Ю.Ф. Шутилин // Пятая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием "Modern problems of polymer science". Тезисы докладов. – СПб., 2009. – С. 98.
12. Казакова, А.С. Оценка влияния замедлителей подвулканизации на изменение молекулярной массы и структуры стереорегулярного каучука [Текст] / А.С. Казакова, О.В. Карманова // Четвертая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием "Modern problems of polymer science". Тезисы докладов. – СПб., 2008. – С. 80.
13. Пиотровский, К. Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов [Текст] / К. Б. Пиотровский, З. Н. Тарасова. – Москва, 1972.
14. Карманова, О.В. Влияние антикорчингов на кинетику окисления полиизопренов [Текст] / О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин, А.С. Казакова, Н.В. Сафонова // Вторая всероссийская научно-техническая конференция "Каучук и резина - 2010". Тезисы докладов. М., 2010. – С. 175-176.
15. Казакова, А.С. Изучение процессов окисления изопренового каучука с позиции термодинамической теории в присутствии антикорчингов и противостарителей [Текст] / А.С. Казакова, Ю.Ф. Шутилин // Материалы XLVII отчетной научной конференции за 2008 год [Текст]: В 3 ч. Ч. 1. – Воронеж, 2009. – С. 222.
16. Казакова, А.С. Повышение термостабильности полиизопренов [Текст] / А.С. Казакова, Ю.Ф. Шутилин // Материалы XLVIII отчетной научной конференции за 2009 год [Текст]: В 3 ч. Ч. 1. – Воронеж, 2010. – С. 224.
17. Шутилин, Ю.Ф. Аномалии в растворимости при окислении пленок полимеров [Текст] / Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова, А.В. Шестопалов, М.П. Завьялов, А.С. Казакова // Каучук и резина. – 2011. – № 2. – С. 41-42.
18. Моисеев, В. В. Способы введения стабилизаторов в полимерные материалы [Текст] / В. В. Моисеев, А. К. Резова, Ю. М. Высочина. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. – 26 с.