

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

1963

№ 6

678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ТИОПРОИЗВОДНЫХ АМИНОВ И ФЕНОЛОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ И УТОМЛЕНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ

*З. Н. Тарасова, И. И. Эйтингон, Л. Г. Сенаторская,
Т. В. Федорова, А. М. Снисаренко, Г. И. Андронова,
Б. А. Догадкин*

Ранее [1] нами было установлено, что при термомеханических воздействиях на вулканизат происходит распад и перегруппировка вулканизационной сетки, приводящие к повышению или падению числа поперечных связей (модуля).

Интенсивность процесса зависит от энергии распадающихся связей, а изменение структуры определяется направлением вторичных процессов перегруппировки [2—4].

Аналогичные явления наблюдаются и при термоокислительных воздействиях, причем в этом случае наряду с изменением вулканизационных связей существенную роль играют окислительные процессы, протекающие в цепях полимера. Представляя, что процессы, совершающиеся при многократных деформациях в результате механических и термоокислительных воздействий, имеют свободнорадикальный характер, можно считать, что как начальная стадия распада связей, так и последующие их перегруппировки могут быть регулированы действием веществ, способных взаимодействовать с полимерными радикалами.

Так, было показано, что в случае бутадиенстирольного каучука при многократных деформациях на знакопеременном режиме нагружения введение таких веществ, как дисульфид *n*-трет.бутилфенола, препятствует процессам структурирования (повышения модуля) и тем самым стабилизирует механические свойства вулканизатов, а следовательно, их усталостную выносливость.

С этой точки зрения данная работа касается аналогичного действия тиопроизводных аминов и фенолов, которые, как будет показано ниже, также существенным образом влияют как на термомеханические, так и термоокислительные процессы, наблюдающиеся при многократных деформациях.

Методами исследования действия указанных веществ являлись: а) разработанный нами [1] метод исследования химической релаксации напряжения, поскольку он является объективным показателем скорости распада пространственной сетки; б) исследование кинетики окисления каучуков и вулканизатов; в) исследование изменения молекулярного веса каучука при нагревании растворов; г) исследование кинетики термического распада гидроперекисей, так как согласно современным представлениям [5] разрывы цепей полимера под влиянием термоокислительных воздействий вызываются разложением гидроперекисных групп.

В качестве модельного вещества использовали гидроперекись кумола.

Распад гидроперекиси кумола производили в вазелиновом масле при 130° в присутствии 0,02 молей ингибитора на моль гидроперекиси. Гидро-

перекись определяли по количеству выделившегося йода из КJ в уксусно-кислой среде согласно методике, принятой во ВНИИ синтетического спирта и органических продуктов.

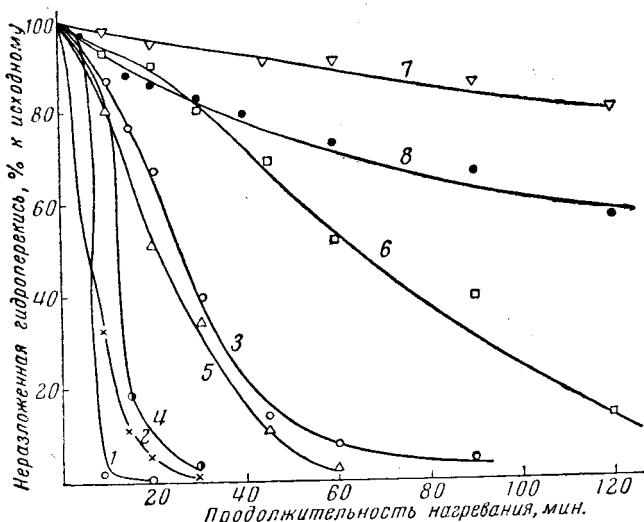


Рис. 1. Влияние ингибиторов (0,02 моля на моль гидроперекиси) на кинетику разложения гидроперекиси кумола в вазелиновом масле при 130° (в атмосфере воздуха):

1 — без ингибитора; 2 — дифениламин; 3 — тиодифениламин (фентиазин); 4 — неозон D; 5 — бензо-β-фентиазин (тиофеозон D); 6 — 9-окси-бензо-β-фентиазин (тиооксифеозон D); 7 — N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин; 8 — o-крезолмоносульфид

Как показывает рис. 1, тиопроизводные аминов и фенолов значительно стабилизируют гидроперекись при нагревании, в то время как соответствующие амины лишь в незначительной степени влияют на распад гидроперекиси.

Элементарная сера одна и в смеси с исследованными аминами в принятых условиях опыта не оказала влияния на скорость распада гидроперекиси кумола.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР*, полученные при нагревании исследованных систем с гидроперекисью кумола при 130° в течение 30 мин. После нагревания ампулы быстро погружали в сосуды с жидким азотом. Измерение спектров ЭПР производили также при температуре —196°. Контрольные опыты измерения ЭПР растворов ингибиторов в

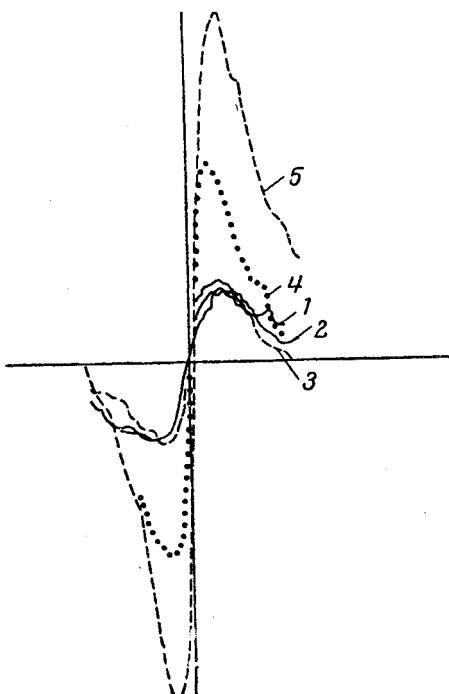


Рис. 2. Спектры ЭПР раствора гидроперекиси кумола, нагретой при 130° в течение 30 мин. в присутствии различных веществ. Снятие спектров производилось при —196°: 1 — гидроперекись без добавок; 2 — с дифениламином; 3 — с неозоном D; 4 — с o-крезолмоносульфидом; 5 — с фентиазином

* Измерения ЭПР выполнены на установке ОКБА Госхимкомитета А. И. Кашлинским.

вазелиновом масле, нагретых в отсутствие гидроперекиси, сигнала ЭПР не давали.

Как можно видеть, исследованные амины (дифениламин, фенил- β -нафтиламин, тетрафенилметилендиамин) не вызывают увеличения сигнала ЭПР. Введение тиодифениламина (фентиазина), так же как о-крезол-моносульфида и бензо- β -фентиазина, приводит к значительному увеличению сигнала ЭПР, что свидетельствует об образовании стабильных радикалов с участием этих соединений.

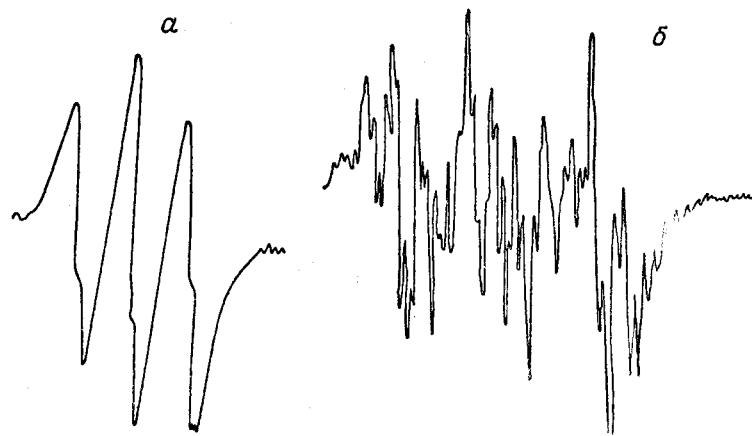


Рис. 3. Спектр ЭПР радикала, образующегося в процессе распада гидроперекиси кумола в присутствии фентиазина при 130°:

1 — в концентрированном бензольном растворе; б — в разбавленном бензольном растворе

Радикал, образующийся в процессе реакции фентиазина с гидроперекисью кумола, оказался настолько устойчивым, что удалось снять его спектр ЭПР с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) при комнатной температуре в растворе в бензоле*. Спектр радикала в концентрированном и разбавленном растворах представлен на рис. 3, а и

б, на рис. 4 — одна из компонент триплета с отчетливо разрешенной СТС. Спектр полученного радикала в точности совпадает со спектром стабильного радикала

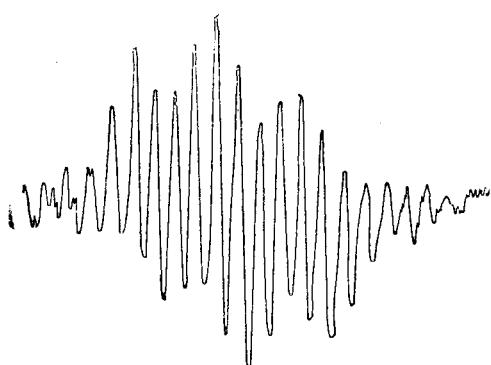
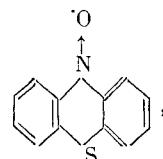


Рис. 4. Сверхтонкая структура (СТС) одной из компонент триплета, представленного на рис. 3



образующегося в процессе катализированного распада гидроперекиси кумола в присутствии фентиазина [6].

Проведено сравнительное исследование действия аминов и соответствующих тиоаминов в процессе термомеханического и термоокислительного воздействия на каучуки и вулканизаты.

* Спектр снят на радиоспектрометре РЭ-1301 НИИШП'а С. М. Кавуном.

Тиоамины в значительно большей степени замедляют присоединение кислорода к каучуку, чем соответствующие амины, взятые в эквимолярных соотношениях (рис. 5). Это связано, по-видимому, со стабилизирующим действием тиопроизводных на распад гидроперекисей, что препятствует развитию процесса вырожденного разветвления.

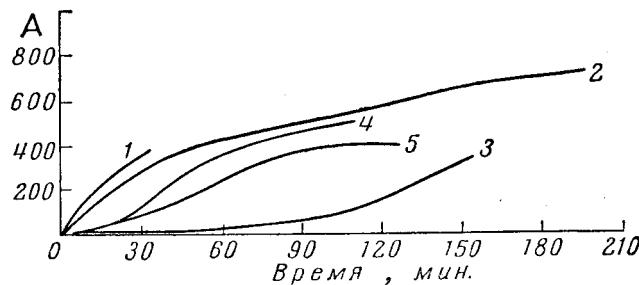


Рис. 5. Кинетика присоединения кислорода к очищенному СКИ-3 в присутствии аминов и их тиопроизводных. Температура 130°.

Вещества введены в количестве 0,5 ммол/100 г каучука: 1 — без добавки; 2 — с дифениламином; 3 — с фентиазином; 4 — с фенил-β-нафтилином; 5 — с бензо-β-фентиазином. А — количество поглощенного кислорода, мл/г каучука

Окисление проводили в сконструированном нами приборе, схема которого приведена на рис. 6.

Прибор для изучения кинетики поглощения кислорода включает в себя стеклянную термостатированную камеру 1 с электролизером — дифференциальным манометром 2 и электрическую регистрирующую схему, представляющую собой автоматический потенциометр 3 или электронный секундомер 4, включенный с помощью реле 5 в цепь электролиза. В камеру загружается образец 6 и сухая щелочь 7 для поглощения летучих продуктов окисления.

В результате поглощения кислорода его объем внутри рабочей камеры уменьшается и уровень электролита в оболочке внутреннего электрода (анода) поднимается и замыкает электрическую цепь на анод. При электролизе выделяется кислород, который компенсирует поглощенный, газ и, следовательно, при таком способе проведения процесса (при постоянном давлении) количество поглощенного кислорода равно количеству выделившегося при электролизе и может регистрироваться двойным образом: либо на автоматическом потенциометре по количеству замыканий (импульсов) электрической цепи (поскольку количество электричества, прошедшее через электролит в течение каждого такого импульса, примерно постоянно), либо с помощью электронного секундомера, регистрирующего интегральное время протекания процесса электролиза.

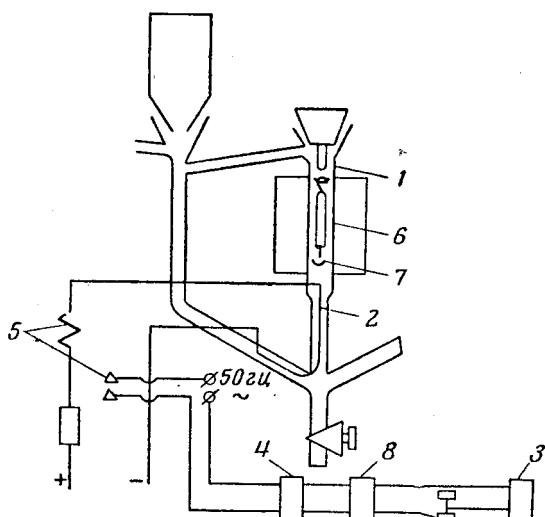


Рис. 6. Схема прибора для исследования поглощения кислорода

Тиоамины в большей степени замедляют скорость химической релаксации напряжения вулканизатов, чем соответствующие амины, вводимые в эквимолярных количествах (табл. 1). Как нами ранее было показано [3], константа скорости химической релаксации характеризует устойчивость

вулканизатов к термомеханическим и термоокислительным воздействиям и утомлению. Как следует из табл. 1, тиоамины повышают выносливость вулканизатов в процессе утомления в большей степени, чем соответствующие амины.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что тиоамины способствуют сохранению исходной густоты сетки. Максимум набухания вулканизатов в процессе релаксации в присутствии аминов увеличивается в меньшей степени, чем в присутствии аминов (табл. 1).

Таблица 1

Влияние аминов и их тиопроизводных на скорость релаксации вулканизатов НК, СКИ-3, СКС-ЗОАМ

(Условия релаксации: воздух, температура 130°, E=60%)

Каучук	Противоутомители	Способ вулканизации	Константы скорости релаксации, мин ⁻¹	Максимум набухания, %		Выносливость вулканизатов при знакопеременном изгибе, E=30%, 100°, в тысячах циклов
				до релаксации	после релаксации	
НК технический	Без противоутомителя	Облучен 50 Mr	1,05·10 ⁻³	520	—	—
	Фентиазин *	—	0,45·10 ⁻³	488	865	—
	Дифениламин *	—	1,05·10 ⁻³	478	1025	—
СКИ-3	Без противоутомителя	Вулканизован при 138°, 40 мин. Вулканизационная группа: сантокюр 0,8 вес. ч., сера 2,0 вес. ч.	34,4·10 ⁻³	321	670	2160
	Фентиазин *	—	6,17·10 ⁻³	308	483	7550
	Дифениламин *	—	7,07·10 ⁻³	316	660	4250
СКС-ЗОАМ	Без противоутомителя	Вулканизован при 143°. Вулканизационная группа: сантокюр 0,8 вес. ч., сера 2,0 вес. ч.	36,6·10 ⁻³	509	651	—
	Фенил-β-нафтиламин 2,5 м.моль/100 г	—	13,3·10 ⁻³	514	612	—
	Фентиазин 2,5 м.моль/100 г	—	8,05·10 ⁻³	486	434	—

* Введен набуханием в бензоле, 5 м.моль/100 г.

Технологическим недостатком тиоаминов является их пониженная растворимость в каучуках по сравнению с аминами, что приводит при введении их в относительно больших количествах к выцветанию.

Тиопроизводные аминов и фенолов показывают при совместном применении с некоторыми ингибиторами более чем аддитивное (взаимоусиливающее) действие, которое нами оценивалось по снижению константы скорости релаксации напряжения вулканизатов, содержащих смесь ингибиторов, по сравнению со средней величиной константы для вулканизатов при раздельном введении исследуемых веществ. Максимальный эффект в исследованных системах достигался при введении компонентов в эквимолярных количествах (рис. 7).

В табл. 2 приведены примеры исследованных синергетических систем.

Относительное проявление эффекта взаимного усиления выражено в тем большей степени, чем относительно большее снижение скорости разложения гидроперекиси вызывает данное тиопроизводное.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что наряду с ранее изученным стабилизирующим влиянием на термомеханический распад вулканизационных связей исследованные тиопроизводные аминов и фенолов являются более эффективными ингибиторами термоокислительных процессов, чем соответствующие амины и фенолы. По-видимому, это

Таблица 2

Влияние совместного применения тиопроизводных аминов и фенолов с некоторыми ингибиторами окисления на скорость химической релаксации напряжения ненаполненных вулканизатов СКИ-3

Ингибитор	Содержание ингибитора, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	Константа релаксации напряжения $K \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$ (при 130° на воздухе) при введении вес. ч.		
		Фентиазина (тиодифениламина)		о-крезолмоносульфида
		0,0	0,5	0,5
Фенил-β-нафтиламин	1,0 0,5	20,6 —	18,3 —	10,8 —
N-Фенил-N'-изопропил-n-фенилендиамин (4010NA)	1,0 0,5	16,0 —	17,9 —	10,9 —
Производное фенола (нонокс WSL)	1,0 0,5	29,7 —	16,4 —	9,15 —
Продукт конденсации фенола (нонокс WSP)	1,0 0,5	9,7 —	14,7 —	15,2 —
Тетрафенилметилендиамин	1,0 0,5	43,9 —	10,4 —	— —
Ионол	1,0 0,5	13,7 —	— —	2,5 —

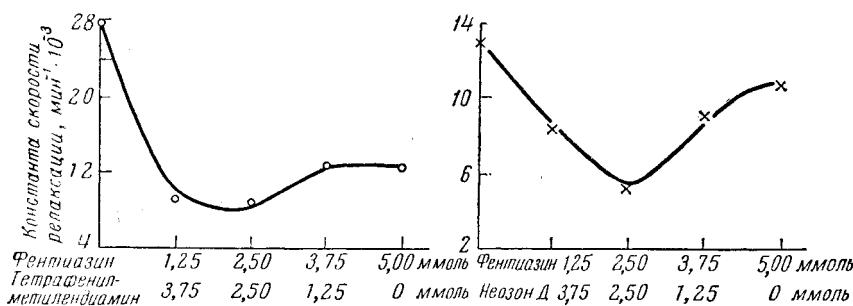


Рис. 7. Влияние концентрации ингибиторов в смеси на величину константы скорости релаксации вулканизатов СКИ-3.

Релаксация осуществлялась при 130° на воздухе. Состав вулканизующей группы: сантонюк — 0,8 вес. ч., сера — 2 вес. ч.

определяется действием тиопроизводных на распад гидроперекисных групп, образующихся при окислении.

Из вновь синтезированных нами производных тиоаминов (табл. 3) наиболее эффективным оказался тионеозон Д и тиоксиноэозон Д. В их присутствии константа скорости релаксации снижается в большей степени, чем в присутствии весьма эффективного противоутомителя N-фенил-N'-циклогексил-n-фенилендиамина (4010).

Выходы

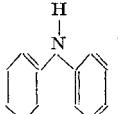
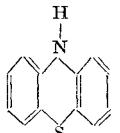
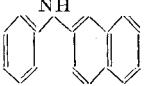
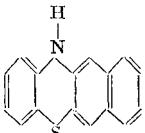
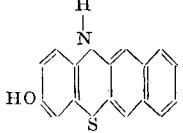
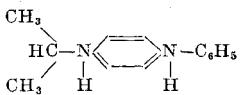
- Показано, что исследованные тиопроизводные аминов (фентиазин, тионеозон Д, тиоксиноэозон Д по сравнению с соответствующими аминами (дифениламин, фенил-β-нафтиламин) вызывают относительно большее снижение скорости присоединения кислорода к каучукам и вулканизатам, снижение скорости термического распада гидроперекисей, замедление скорости химической релаксации и повышение усталостной выносливости вулканизатов.

2. Тио производные аминов и фенолов по сравнению с соответствующими аминами и фенолами в большей степени способствуют сохранению неизменной исходной вулканизационной сетки в процессе термомеханических и термоокислительных воздействий.

3. Тио производные аминов и фенолов в определенном соотношении с различными аминами и фенолами оказывают более чем аддитивное (взаимоусиливающее) действие. Явление синергизма в этих системах связывается с действием тио производных на распад гидроперекисей.

Таблица 3

Исследованные амины и их тио производные

Название	Структурная формула	Температура плавления, °C	Константа скорости релаксации напряжения вулканизаторов, мин ⁻¹	
			НК	БСК
Дифениламин		54	$11,6 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$
Тиодифениламин (фентиазин)		183	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Фенил-β-нафтиламин (неозон Д)		108	$8,97 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$
Бензо-β-фентиазин (тио-неозон Д)		177	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$
9-Окси(бензо-β-фентиазин) (тиоокси-неозон Д)		196	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
N-Изопропил-N'-фенил- <i>n</i> -фенилендиамин (4010NA)		74	$4,04 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
8 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Коллоидн. ж., 15, 347, 1953.
2. З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунов, М. В. Васьковская, Б. А. Догадкин, Сб. Вулканизация резиновых изделий, Изд. Ярославского совнархоза, 1960, стр. 25.
3. З. Н. Тарасова, И. И. Эйтингон, Л. Г. Сенаторская, Т. В. Федорова, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 9, 10, 1961.

4. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, М. В. Васьковская, М. Я. Капунов, Сб. Трудов Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных изотопов, Изд. АН СССР, 1958, стр. 75.
 5. R. Maltese, Materie plast., 24, 1081, 1958.
 6. А. Л. Бугаченко, Оптика и спектроскопия, 13, 795, 1962.
-

EFFECT OF THIO-DERIVATIVES OF AMINES AND PHENOLS ON THE BEHAVIOR
TOWARDS THERMOMECHANICAL TREATMENT AND ON FATIGUE OF
VULCANIZATES

Z. N. Tarasova, I. I. Eitingon, L. G. Senatorskaya, T. V. Fedorova,
A. M. Snisarenko, G. I. Andronova, B. A. Dogadkin

S u m m a r y

It has been shown that thio-derivatives of amines (phenthiazine, thioneoson D and thiohydroxyneoson D) cause relatively greater fall in oxygen uptake rate of raw and vulcanized rubbers and lower rate of thermal degradation of the hydroperoxides, as well as lower rate of chemical relaxation and higher fatigue resistance of the vulcanizates than the corresponding amines (diphenylamine, neoson D, hydroxyneoson D). As compared with the corresponding amines and phenols the thio-derivatives promote to a greater degree the retention of the original vulcanization network during thermomechanical and thermo-oxidative treatments. Thio-derivatives of amines and phenols exert a more than additive effect when taken in definite proportions with various amines and phenols. The synergistic effect in these systems is associated with the stabilizing action of the thio-derivatives on the degradation of hydroperoxides.