

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 12

УДК 678.01 : 53+678.41+678.76

## ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ НА РАЗВИТИЕ МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КАУЧУКАХ

Л. Г. Ангерт, Г. Н. Михайлова, А. С. Кузьминский

Ранее [1] при изучении химических превращений каучука в процессе пластикации на вальцах было прямым методом показано, что деструкция молекулярных цепей при высоких температурах обусловлена главным образом развитием окислительного процесса. При умеренных же температурах основным фактором, приводящим к деструкции, является механический разрыв молекулярных цепей. Роль кислорода при этом сводится в основном к торможению процесса структурирования полимера.

В связи с этим существенный интерес представлял вопрос о влиянии на механо-химические превращения каучука при пластикации ингибиторов окислительных процессов. Литературные данные по этому вопросу весьма ограничены [2—5], хотя довольно подробно рассматривается действие других продуктов на этот процесс [6—10].

В настоящей работе изложены результаты исследований влияния ингибиторов класса вторичных ароматических моно- и диаминов на окисление и изменение структуры каучука в процессе его механической пластикации на воздухе в разных условиях.

Объектом исследования служил предварительно очищенный полизопреновый каучук (СКИ), полимеризованный в присутствии лития. Ингибиторы были представлены производными парафенилендиамина типа  $R - NH - \text{C}_6\text{H}_4 - NH - R'$ , где  $R$  и  $R'$  — различные алкильные и арильные радикалы, а также антиоксидантом — фенил- $\beta$ -нафтилином. Все ингибиторы вводили в каучук в количестве 40 ммол/л.

Пластикацию каучука проводили на микроЭлектроВальцах при 30 и 130° на воздухе. Зазор между валками составлял 0,4 мм. Параллельно при тех же температурах проводили окисление пленок каучука толщиной 0,4 мм в воздушном термостате.

Химические изменения каучука, возникающие в процессе его пластикации и прогрева, изучали в первую очередь по количеству присоединенного кислорода, определяемого радиоактивационным методом [11]\*. Сущность метода заключается в активации ядер кислорода, входящих в состав образца, путем использования ионизирующей радиации и идентификации образующегося радиоактивного изотопа.

Методом ИК-спектроскопии исследовали характер и количество кислородсодержащих групп, накопившихся в каучуке в различных условиях \*\*. Спектры поглощения были сняты на спектрометре UR-10 в области 3800—600 см<sup>-1</sup>. Спектрометрическому исследованию подвергали пленки каучука (50 μ), полученные из бензольных растворов на пластинах из NaCl.

Структурные превращения каучука изучали по изменению его молекулярного веса, определяемого вискозиметрически [12].

\* Метод разработан Л. В. Чепелем, Б. А. Чапыжниковым и Б. И. Витингом. Определение кислорода в каучуке при помощи этого метода производили в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова.

\*\* ИК-спектры поглощения каучука были сняты Н. К. Кошиор.

Кинетика окисления каучука в процессе его пластикации и прогрева на воздухе при  $130^\circ$  приведена на рис. 1. Особенно интенсивно процесс окисления протекает в начальный период пластикации (первые 5 мин.). В этот период особенно резко сказывается эффект механической активации окислительного процесса: скорость окисления под влиянием механических воздействий увеличивается примерно в 5 раз (рис. 1, кривые 1 и 2).

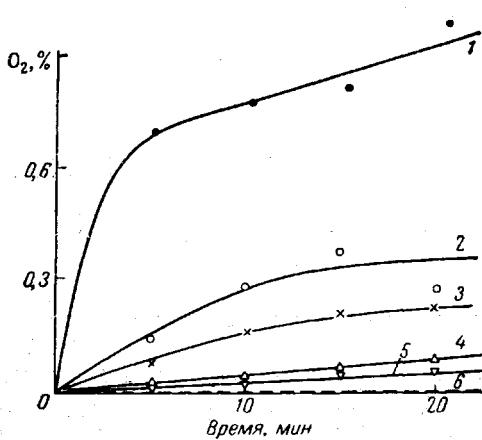


Рис. 1. Кинетика окисления каучука в процессе пластикации и прогрева при  $130^\circ$ :

1 — пластикация без ингибитора; 2 — прогрев без ингибитора; 3 — пластикация в присутствии фенил-β-нафтиламина; 4 — пластикация в присутствии N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамина; 5 — пластикация в присутствии N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина; 6 — прогрев в присутствии фенил-β-нафтиламина

хе без ингибитора, в присутствии фенил-β-нафтиламина в течение 20 мин. при  $130^\circ$  (рис. 2).

В обоих случаях в отсутствие ингибитора в спектрах появляются полосы поглощения в области карбонильных групп ( $1750-1620 \text{ см}^{-1}$ ). В случае термомеханической обработки наблюдается также появление гидроксильных групп ( $3400 \text{ см}^{-1}$  [13, 14]).

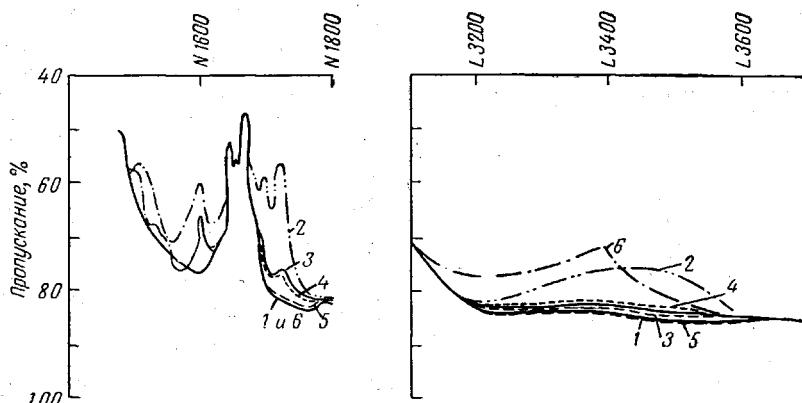


Рис. 2. ИК-спектры поглощения каучука, пластицированного и прогревенного при  $130^\circ$  в течение 20 мин.:

1 — исходный каучук; 2 — пластикация без ингибитора; 3 — прогрев без ингибитора; 4 — пластикация в присутствии фенил-β-нафтиламина; 5 — прогрев в присутствии фенил-β-нафтиламина; 6 — пластикация и прогрев в присутствии N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина

Ингибиторы в разной степени тормозят процесс окисления каучука при пластикации. Влияние диаминов оказывается значительно большим, чемmonoаминов. Наибольший эффект наблюдается в присутствии N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина: через 20 мин. пластикации в его присутствии к каучуку присоединяется лишь 0,05% кислорода. Фенил-β-нафтиламин в значительно меньшей степени тормозит процесс окисления. Наряду с этим при нагревании каучука на воздухе фенил-β-нафтиламин в этих условиях практически полностью подавляет его.

Аналогичные результаты дает анализ ИК-спектров поглощения каучука, пластицированного и прогревенного на воздухе при  $130^\circ$  (рис. 2).

При пластикации фенил- $\beta$ -нафтиламин практически полностью тормозит процесс накопления гидроксильных групп и значительно снижает количество карбонильных групп. В присутствии N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина никакие полосы поглощения, характерные для кислородсодержащих групп, на спектре не обнаруживаются. Малая чувствительность

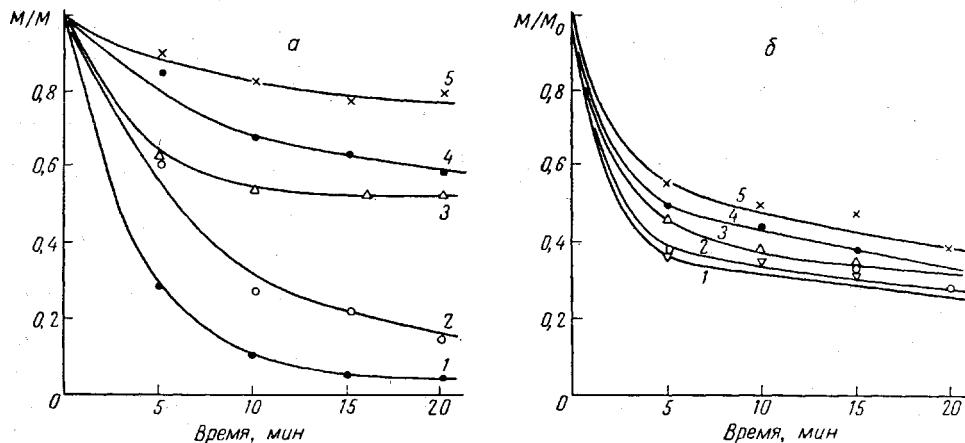


Рис. 3. Влияние аминов на изменение молекулярного веса каучука в процессе пластикации при 130° (а) и при 30° (б):

1 — исходный каучук; 2 — каучук с фенил- $\beta$ -нафтиламином; 3 — каучук с N,N'-ди-(метилгептил)-*n*-фенилендиамином; 4 — каучук с N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамином; 5 — каучук с N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамином

метода ИК-спектроскопии не позволяет идентифицировать кислородсодержащие группы, образование которых в очень малом количестве было нами зафиксировано при помощи радиоактивационного метода анализа кислорода.

При нагревании каучука на воздухе полное подавление процесса накопления кислородсодержащих групп имеет место в присутствии обоих ингибиторов \*. Отсюда следует, что при термомеханической обработке каучука фенил- $\beta$ -нафтиламин, в противоположность диамину, не способен затормозить процесс окисления до той же степени, что при нагревании каучука на воздухе.

Относительная эффективность действия различных ингибиторов на развитие окислительного процесса сохраняется также при исследовании их влияния на кинетику изменения молекулярного веса при пластикации каучука (рис. 3, а).

Скорость падения молекулярного веса каучука в начальном периоде уменьшается в присутствии фенил- $\beta$ -нафтиламина примерно в 1,5 раза, а в присутствии N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина — в 7 раз. При этом в каучуке, содержащем N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин, общее изменение молекулярного веса за все время пластикации достигает лишь 15—20%.

Необходимо также отметить, что эффективность диаминов возрастает при переходе от диалкильных производных фенилендиаминов к алкиларильным и далее — к диарильным производным (рис. 3, а). Так, исследованные диамины по степени влияния на изменение молекулярного веса могут быть расположены в следующий ряд: N,N'-ди-(метилгептил)-*n*-фенилендиамин < N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамин < N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин.

Из изложенного следует, что действие аминов на развитие механо-химических процессов зависит от их структуры и в общем случае растет

\* Появление полос поглощения в области 3370, 1600 и 1500  $\text{см}^{-1}$  обусловлено присутствием в каучуке вторичного ароматического амина и диамина [15, 16].

с увеличением эффекта сопряжения в молекуле. Такая закономерность была ранее обнаружена в отношении влияния ароматических моно- и диаминов на утомление вулканизатов [17], а также для ароматических моноаминов, исследованных в качестве ингибиторов окисления каучука [18].

В том случае, когда наложение механических напряжений не имеет места, изменение структуры каучука (как и химические изменения под действием кислорода и температуры) протекает со значительно меньшей скоростью (рис. 4). Подавление деструкции под влиянием ингибиторов происходит более эффективно. Так,  $N,N'$ -дифенил-*n*-фенилендиамин в этих условиях полностью предотвращает распад молекулярных цепей.

При умеренных температурах пластикации ( $30^\circ$ ) влияние ингибиторов на изменение молекулярного веса оказывается весьма незначительным (рис. 3, б). Относительная эффективность действия разных ингибиторов качественно сохраняется той же.

Имея в виду ту роль, которую играет окисление в процессе пластикации при разных температурах [1], такое поведение ароматических моно- и диаминов в разных условиях пластикации можно рассматривать как свидетельство того, что в основе их влияния на механо-химические превращения полимеров лежит, главным образом, их способность тормозить протекающие при этом окислительные процессы.

### Выходы

1. Исследовано влияние ряда соединений класса вторичных ароматических моно- и диаминов на окисление каучука и изменение его структуры в процессе механической пластикации на воздухе при разных температурах.

2. При высоких температурах пластикации, где определяющим является окислительный процесс, ингибиторы оказывают существенное влияние как на скорость накопления различных кислородсодержащих групп, так и на деструкцию каучука.

3. Торможение процесса увеличивается при переходе от моно- к диаминам, а также при увеличении эффекта сопряжения в молекуле аминов.

4. В случае пластикации при умеренных температурах, где решающее значение имеет механическая деструкция каучука, а роль кислорода незначительна, ингибиторы типа вторичных ароматических аминов не оказывают существенного влияния на процесс.

5. Влияние вторичных моно- и диаминов на пластикацию каучука обусловлено их ингибирующими свойствами на окислительный процесс.

6. Эффективность торможения ингибиторами термоокислительного процесса при наложении механических напряжений значительно снижается.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Ангерт, Г. Н. Михайлова, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., 7, 765, 1965.
2. Е. В. Резцова, Б. Г. Липкина, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 33, 656, 1959.
3. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
4. J. M. Bristow, Trans. and Proc. Instn. Rubber Ind., 38/9, 104, 1962.
5. А. Л. Гольденберг, Высокомолек. соед., 3, 1224, 1961.
6. Ф. Ф. Кошелев, Л. С. Ясенкова, Тр. МИТХТ им. Ломоносова, вып. 1, 1948, стр. 3.
7. M. Fint, W. Cumming, India Rubber World, 115, 61, 1946.
8. И. И. Жуков, В. А. Комаров, Е. И. Грибова, Н. Л. Селиванова, Синтетический каучук, 1936, № 4, 4.
9. Л. М. Бегуновская, В. Г. Жакова, Б. К. Кармий, В. Г. Эпштейн, Сб. Старение каучуков и резин и повышение их стойкости, Госхимиздат, 1955.
10. M. Pike, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 9, 229, 1952.
11. Л. В. Чепель, Б. А. Чапыжников, Б. И. Витинг, Ж. аналит. химии, 18, 865, 1963.
12. В. Н. Рейх, Б. А. Файчберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, Л.—М., 1951.
13. А. В. Каракин, Успехи химии, 30, 1050, 1961.
14. Б. В. Столяров, Ж. прикладной химии, 34, 2726, 1961.
15. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. иностр. лит., 1957.
16. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд. иностр. лит., 1961.
17. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Г. Н. Михайлова, Сб. Синтез и исследование эффективности стабилизаторов для полимерных материалов, Центрально-черноземное книжное изд., Воронеж, 1964.
18. А. С. Кузьминский, Л. Г. Ангерт, Сб. Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости, Госхимиздат, 1955.

---

### INFLUENCE OF OXIDATION INHIBITORS ON THE DEVELOPMENT OF MECHANOCHEMICAL PROCESSES IN RUBBERS

[*L. G. Angert, G. N. Mikhailova, A. S. Kuzminskii*

#### Summary

The influence of the inhibitors (secondary aromatic amines) on oxidation and structure changes of rubber at the mechanical plastication in the air at different temperatures was studied.

At higher temperatures ( $130^\circ$ ) when oxidative degradation of rubber becomes significant the inhibitors role is very important. The retarding effect increases from monoamines to diamines and with higher conjugation in amine molecules.

At moderate temperatures ( $30^\circ$ ) the inhibitors only slightly influence polymer degradation.

The influence of the secondary mono- and diamines on rubber plastication is related to their inhibiting effect in the oxidation degradation of polymer.

The effectiveness of the thermooxidation process retardation under the applied mechanical stress is considerably lower.

---