

УДК 541.64:542.978

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ  
АНТИОЗОНАНТОВ

*Разумовский С.Д., Виницкая Е.Л., Кефели А.А.,  
Гурвич Я.А., Заиков Г.Е.*

Исследовано влияние концентраций антиозонантов 4010 НА и трибутилтиомочевины в пленках полизопрена на эффективность защитного действия. Получено уравнение, связывающее время до появления трещин с концентрацией антиозонанта, которое удовлетворительно описывает наблюдаемые экспериментальные закономерности. Показано, что защитное действие антиозонантов не связано с образованием на поверхности полимера пленки, не проницаемой для озона. В условиях, близких к реальным режимам эксплуатации изделий из полимерных композиций на основе эластомеров ( $[O_3] \leq 10^{-9}$  моль/л), миграция антиозонантов частично компенсирует их расход в поверхностном слое и, следовательно, влияет на эффективность защитного действия.

В настоящее время защита полимерных композиций на основе эластомеров от озонного растрескивания является важной проблемой, в которой еще много неясных мест. Надежно установлено лишь то, что антиозонанты (АО) — это, как правило, соединения с более высокой по сравнению с двойными связями реакционной способностью по отношению к озону [1, 2]. Вместе с тем на эффективность защитного действия АО значительное влияние оказывают физические факторы [3, 4]: структура резиновой композиции, коэффициент диффузии АО и т. п. По мнению ряда исследователей [5, 6], защитная функция АО состоит в том, что он, взаимодействуя с озоном с большей скоростью, чем полимер, мигрирует на поверхность и создает защитный слой, препятствующий доступу озона к резине до полного исчерпания АО. Согласно другой точке зрения, с озоном вступают во взаимодействие лишь молекулы АО, расположенные в непосредственной близости от поверхности, и диффузия из объема практически не компенсирует расход АО в поверхностном слое [7]. В данной работе для выяснения механизма действия АО исследованы кинетические закономерности растрескивания образцов при различных концентрациях АО, а также изменения концентрации АО в ходе озонирования вулканизатов полизопрена.

Резиновые вулканизаты получали на основе цис-полизопренового каучука марки СКИ-3С со стандартной серной вулканизующей группой ([серы] 2 вес. %, [этил-пимат] 2 вес. %,  $[ZnO]$  3 вес. %). Резиновую смесь готовили на вальцах. Пленки толщиной 0,5 мм вулканизовали в прессе при  $143^\circ$  в течение 30 мин. В качестве антиозонантов использовали соединение класса *n*-фенилендиаминов (4010 НА, т. пл.  $80^\circ$ ) и трибутилтиомочевину (ТБТМ,  $n_D$  1,5159), очищенные по стандартной методике, АО вводили в резиновые вулканизаты путем набухания последних в насыщенных растворах АО. Пленки испытывали на озостойкость по методике [9] в специальной термостатируемой озонной камере при  $20^\circ$ ,  $[O_3] = 10^{-9} - 10^{-8}$  моль/л. Перед помещением в камеру образец растягивали на величину деформации 20%, закрепляли в зажимах и выдерживали в растянутом состоянии 15–20 мин. Концентрацию озона в газовом потоке на входе и выходе из камеры регистрировали на приборе АДС-3. Критерием разрушения образца являлось время до появления трещин т. Концентрацию антиозонантов в пленках определяли спектрофотометрически [8], измеряя оптическую плотность в областях максимума поглощения ТБТМ ( $\lambda = 256$  нм) и 4010 НА

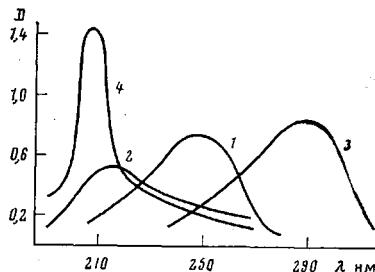


Рис. 1. УФ-спектры ТБТМ и 4010 НА до (1, 3) и после обработки озоном (2, 4)

( $\lambda=295$  нм). Максимумы поглощения антиозонантов и продуктов их озонирования не совпадали (рис. 1).

Введение в состав резиновой композиции антиозонантов приводит к увеличению озоностойкости образцов. На рис. 2 приведены зависимости  $\tau$  от концентрации в пленках ТБТМ и 4010 НА. При  $[AO] \approx 0,18$  моль/кг кривые пересекаются, следовательно, относительная стойкость образца с АО к озонному старению изменяется в зависимости от того, в каком диапазоне концентрации проводятся испытания. При  $[AO] < 0,18$  моль/кг эффективность защитного действия 4010 НА выше, чем ТБТМ, а при боль-

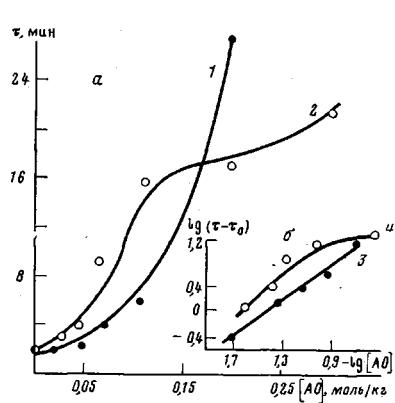


Рис. 2. Кривые, иллюстрирующие зависимость  $\tau$  от концентрации АО (а), и их логарифмическая зависимость (б): 1, 3 – ТБТМ, 2, 4 – 4010 НА;  $[O_3] = 10^{-7}$  моль/л

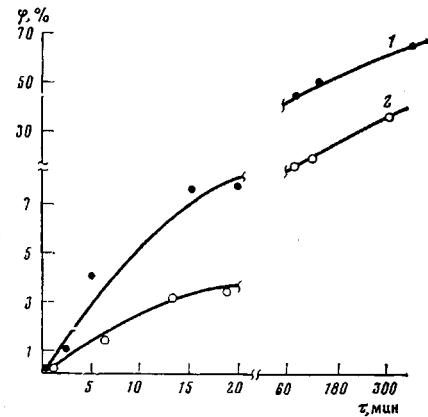


Рис. 3. Зависимость расхода АО  $\phi$  от времени до появления трещин  $\tau$ : 1 –  $[TBTM]_0 = 0,21$  моль/кг, 2 –  $[4010 NA]_0 = 0,28$  моль/кг

ших концентрациях – ниже. Характер наблюдаемых закономерностей можно понять, если предположить, что АО в реакции с озоном выступает в качестве конкурента двойных связей, расположенных на поверхности [1, 2]. Тогда уравнения, описывающие скорость деструкции ( $w_d$ ) и поглощение озона ( $w$ ) будут иметь следующий вид:

$$w_d = k_1 I [O_3] [C=C] \quad w = (k_1 [C=C] + k_2 [AO]) [O_3],$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакции озона с полимером и антиозонантом,  $I$  – вероятность деструкции макромолекулы. Решая совместно систему этих уравнений, получаем

$$\frac{1}{w_d} = \frac{1}{Iw} + \frac{k_2}{k_1 Iw [C=C]} [AO],$$

где первое слагаемое характеризует деструкцию образца без АО. Ранее нами было показано [9], что в чистом полизопрене  $\tau_0 \sim (1/[O_3])^n$ , и, поскольку  $w_d \sim [O_3]$ , окончательно получаем  $\tau - \tau_0 \sim [AO]^n$ . Это уравнение удовлетворительно описывает экспериментально наблюдавшую зависимость для ТБТМ во всем интервале используемых концентраций при  $n = 1,25 \pm 0,3$  (рис. 2). В случае 4010 НА экспоненциальная зависимость ( $n = 1,66 \pm 0,37$ ) соблюдается только в области концентраций АО меньших или незначительно превышающих его равновесную растворимость в каучуке ( $\sim 0,06$  моль/кг) [8]. При дальнейшем увеличении [4010 НА] озоностойкость изменяется значительно медленнее.

Как известно [10, 11], химическая природа, а также агрегатное состояние АО оказывают заметное влияние на его распределение по поверхности и в объеме полимера и, следовательно, на эффективность защитного действия. Вероятно, 4010 НА, являясь в отличие от ТБТМ твердым веществом с более сильным межмолекулярным взаимодействием, при концентрациях, превышающих предел растворимости, накапливается на поверхности в отдельных зонах по типу центров кристаллизации. Расшире-

ние зон, связанное с увеличением общей концентрации АО, не так эффективно влияет на озонастойкость резиновой композиции, поскольку реакция озона со связями С=С и образование трещин происходят на незащищенных участках поверхности.

Увеличение концентрации АО в пленке ( $[O_3]=\text{const}$ ) приводит не только к увеличению  $\tau$ , но и к возрастанию расхода антиозонанта  $\varphi = ([AO]_0 - [AO]_\tau)/[AO]_0$ . Зависимость расхода ТБТМ от начальной концентрации в пленке ( $[O_3]=1,2 \cdot 10^{-7}$  моль/л) представлена ниже.

$[TBTM]_0$ , моль/кг	1,26	3,0	4,12	5,27
$\tau$ , с	110	300	720	1800
$\varphi$ , %	2,4	5,4	5,7	6,2

Зависимости  $\varphi=f(\tau)$  (и соответственно от  $1/[O_3]^n$ ), для ТБТМ и 4010 НА приведены на рис. 3. Эти зависимости получены в той области концентрации АО, где эффективность защитного действия ТБТМ выше. Как видно из приведенных выше данных и рис. 3, при  $\tau > 30$  мин ( $[O_3] > 10^{-7}$  моль/л) к моменту появления видимых трещин в образце остается большая часть АО; однако доля АО, вступившего в реакцию, увеличивается при возрастании  $\tau$  и соответственно уменьшении  $[O_3]$ . При  $\tau = 200$  мин количество израсходованного АО достигает 60–70% (ТБТМ) и 50–40% (4010 НА). Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция озона с двойными связями и АО на поверхности полимера, вопреки результатам работы [12], не приводит к образованию пленки, препятствующей дальнейшему контактированию АО с озоном. Увеличение  $\varphi$  в процессе озонирования может быть связано как с диффузией озона и его взаимодействием с АО в более удаленных от поверхности слоях полимера, так и с миграцией АО на поверхность. Полагая, что наличие в пленке антиозонанта в концентрациях, не превышающих 7 вес.%, практически не влияет на скорость диффузии озона, согласно данным работ [13, 14], получаем: при  $[O_3] \approx 10^{-6}$  моль/л через 1 мин после начала реакции концентрация растворенного озона достигает ~70% от равновесной на расстоянии  $l=80 \pm 30$  нм от поверхности. Среднее количество АО, отнесенное к весу всего образца, которое находится в слое такой толщины (эффективная зона реакции) для ТБТМ  $\psi_{\text{теор}}=8 \cdot 10^{-5}$  моль/кг для 4010 НА  $\psi_{\text{теор}}=1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/кг<sup>1</sup>. В грубом приближении, учитывая неравномерность распределения АО по толщине пленки, эти величины удовлетворительно согласуются с экспериментально регистрируемым количеством израсходованных ТБТМ ( $\psi_{\text{эксп}}=3 \cdot 10^{-4}$  моль/кг) и 4010 НА ( $\psi_{\text{эксп}}=2 \cdot 10^{-4}$  моль/кг). Отношение  $\psi_{\text{теор}}/\psi_{\text{эксп}}$ , характеризующее участие в реакции с озоном молекул АО, мигрировавших из объема пленки в поверхностный слой, составляет  $0,4 \pm 0,2$ . Таким образом, при  $[O_3] \geq 10^{-6}$  моль/л основными процессами, которые до начала разрушения приводят к уменьшению концентрации АО в образце, являются взаимодействия АО на поверхности с адсорбированным озоном и реакция в приповерхностном слое, контролируемая диффузией озона.

Миграция АО на поверхность становится заметной при медленном разрушении полимера, в случае низких концентраций озона в газовой фазе. Величина  $l$  при  $[O_3] \approx 3 \cdot 10^{-9}$  моль/л через 200 мин составляет  $\sim 2 \cdot 10^3$  нм [13] и для обоих антиозонантов  $\psi_{\text{теор}}/\psi_{\text{эксп}} < 10^{-2}$ , т. е. количество АО, фактически реагирующего с озоном, значительно превышает его первоначальное содержание в зоне реакции. Полученный результат находится в противоречии с выводами работы [7], согласно которым миграция АО ( $N,N'$ -диоктил- $n$ -фенилендиамина) не влияет на величину его поверхностной концентрации и, следовательно, на эффективность защитного действия. Это расхождение связано, по-видимому, с тем, что автор, сопоставляя скорость присоединения озона с диффузионным потоком АО к поверхности, при расчетах использовал заниженные значения  $k_2$  ( $\sim 5 \cdot 10^4$  л/моль·с), тогда как, согласно данным работы [15], константа скорости взаимодействия

<sup>1</sup> Расчет проводили исходя из среднеобъемных концентраций АО.

вия озона с алкилароматическими аминами  $\approx 10^7$  л/моль·с. Кроме того, предполагалось, что  $[O_3]$  на поверхности образца постоянна, а скорость реакции определяется числом соударений молекул озона с поверхностью:  $w = [O_3] \sqrt{RT} / 2\pi\mu$ . В условиях наших опытов при  $[O_3] = 3 \cdot 10^{-9}$  моль/л и 25° рассчитанная по этому уравнению скорость присоединения озона  $w \approx \approx 10^{-7}$  моль/см<sup>2</sup>·с. В действительности максимальная скорость поглощения озона на пять порядков ниже и составляет  $w_{\text{акт}} = 3 \cdot 10^{-12}$  моль/см<sup>2</sup>·с. Оценка количества 4010 NA, дифундирующего к поверхности, проведенная аналогично методу, описанному в работе [7], показывает, что при  $[4010 \text{ NA}] = 0,26$  моль/кг ( $D = 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с) диффузионный поток составляет  $\sim 10^{-11}$  моль/см<sup>2</sup>·с. Таким образом, при  $[O_3] \leq 10^{-9}$  моль/л, т. е. в условиях, наиболее близких к реальным режимам эксплуатации резиновых изделий, миграция АО на поверхность частично компенсирует его расход в зоне реакции и, следовательно, влияет на эффективность защитного действия.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 178.
- Разумовский С. Д., Баташева Л. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 3, с. 588.
- Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972, с. 201.
- Фельдштейн Е. С., Кузьминский А. С. Каучук и резина, 1970, № 10, с. 16.
- Gain B. Rubber J., 1968, v. 150, № 11, p. 11.
- Biggs B. S. Rubb. Chem. Techn., 1958, v. 31, № 5, p. 1015.
- Braden M. I. J. Appl. Polymer Sci., 1962, v. 6, № 1, p. 56.
- Золотаревская Л. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: НИИШП, 1974, с. 37.
- Разумовский С. Д., Виницкая Е. Л., Кефели А. А., Заиков Г. Е. Докл. АН ССРР, 1980, т. 253, № 5, с. 1173.
- Ангерт Л. Г., Маврина Р. М., Кузьминский А. С. Каучук и резина, 1972, № 2, с. 19.
- Hodkinson J. T., Kendal C. E. Prep. Proc. Fourth Rubber Techn. Conf. London, 1963, p. 711.
- Murrey R. W., Story D. R. Rubber Age, 1961, v. 89, № 1, p. 115.
- Andrews E. H., Braden M. J. J. Polymer Sci., 1961, v. 51, № 155, p. 787.
- Кефели А. А., Виницкая Е. Л., Маркин В. С., Гуревич Я. А., Разумовский С. Д. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2633.
- Парфенов В. М., Раковский С. К., Шопов Д. М., Попов А. А., Заиков Г. Е. Изв. по химии АН НРБ, 1978, т. 11, № 1, с. 180.

Институт химической  
физики АН ССРР

Поступила в редакцию  
30.I.1981

#### ON MECHANISM OF PROTECTIVE ACTION OF ANTIOZONANTS

*Razumovskii S. D., Vinitskaya Ye. L., Kefeli A. A., Gurvich Ya. A., Zaikov G. Ye.*

#### Summary

The influence of concentrations of antiozonants 4010NA and tributyl thiourea in polyisoprene films on the efficiency of protective action has been studied. The equation relating time before cracks appearance with the concentration of antiozonant was derived which describes satisfactory observed experimental regularities. The absence of the relation between protective action of antiozonants with the formation of the film being nonpermeable for ozone on polymer surface was shown. In conditions close to real regimes of usage of items made from polymer composites on the basis of elastomers ( $[O_3] \leq 10^{-9}$  mol/l) the migration of antiozonants partially compensates their consumption in the surface layer and therefore affects the efficiency of protective action.