

УДК 541(64+127):543.943

## КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОДБОРА СМЕСЕЙ ИНГИБИТОРОВ, ЭФФЕКТИВНО ТОРМОЗЯЩИХ ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ *чис-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА И ЕГО ВУЛКАНИЗАТОВ*

Пчелинцев В. В., Трунова Л. Н., Денисов Е. Т.

Изучены закономерности инициированного окисления и деструкции СКИ, ингибираванной бинарными смесями ингибиторов – ионол+*n*-окси-дифениламин и ионол+*n*-оксифенил-β-нафтalamин. На примере этих систем предложен метод подбора эффективных смесей ингибиторов, тормозящих окислительную деструкцию каучука. Такой подход можно использовать и для подбора композиций, стабилизирующих вулканизаты на основе СКИ.

Подавление окисления каучука и его окислительной деструкции введением фенолов, ароматических аминов и аминофенолов связано с разными процессами [1–4]. Способность ингибитора тормозить поглощение кислорода обусловлена его высокой реакционной способностью по отношению к пероксидным радикалам и низкой активностью радикалов ингибитора в продолжении цепи. Торможение деструкции обусловлено направлением реакций радикала ингибитора с пероксидным радикалом: чем меньше выход алcoxильных радикалов в этой реакции, тем сильнее тормозится деструкция. Отсюда следует, что подбор эффективных ингибиторов деструкции каучука следует проводить, изучая как окисление, так и деструкцию в условиях ингибираванного окисления.

При подборе эффективных стабилизирующих систем часто используют смеси ингибиторов. Хорошие результаты дает при окислении углеводородов смесь фенола (из группы 2,6-ди-*тет*-бутилфенолов) с ароматическим амином. Синергизм в этих системах обусловлен обменной реакцией между радикалом одного ингибитора с молекулой другого [5]. В каучуках, как следует из работ [1–4], эффективными для подавления деструкции будут такие два ингибитора, введенные вместе, из которых один эффективно тормозит окисление, а другой – деструкцию. Этот вывод был положен в основу настоящей работы, в которой изучено окисление и деструкция СКИ в присутствии двух композиций типа фенол + аминофенол, а также поведение вулканизаторов, содержащих такие стабилизирующие системы.

Исследовали безгелевый СКИ (каучук СКИ-3С, содержащий 0,9–1,1 вес.% ионола), характеристики которого приведены в работе [6]. Инициатором служил ДАК, ингибиторами – смеси *n*-окси-дифениламин (ОДФА)+2,6-ди-*тет*-бутил-4-метилфенол (ионол) в мольном соотношении 1:1,5 (I); *n*-оксифенил-β-нафтalamин (ОФНА)+ионол в мольном соотношении 1:1,9 (II). Методики очистки каучука от геля и ингибитора, перекристаллизации ДАК и антиоксидантов, приготовления полимерных пленок, введение в каучук ингибиторов и инициатора, проведение опытов по окислению, определение ММ полимера, вычисление скоростей окисления и деструкции описаны в работах [1–4, 6, 7]. Все опыты по кинетике окисления и деструкции проводили при 353 К и  $P_{O_2}=10^5$  Па.

Резиновую композицию готовили на вальцах с размером валков 160×320 мм с фрикцион 1:1,25 при температуре валков 353 К. Аминофенолы вводили в каучук СКИ-3С перед подачей остальных ингредиентов резиновой смеси. В табл. 1 приведены рецепты ненаполненного вулканизата и типичной обкладочной резиновой композиции (вес. ч.).

Полученную на вальцах резиновую смесь выдерживали при комнатной температуре не менее 6 ч. Затем проводили ее вулканизацию при 406 К в течение 20–60 мин. Полученные резины характеризовали следующими физико-механическими

Таблица 1

## Рецепты исследованных композиций

Ингредиент	Содержание, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука		Ингредиент	Содержание, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	
	ненаполненный вулкани- зат	обкладоч- ная рези- новая компози- ция		ненаполненный вулкани- зат	обкладоч- ная рези- новая компози- ция
Окись цинка	5,0	5,0	Сульфенамид Ц	—	0,8–0,9
Стеариновая кислота	1,0	1,0	Фталевый ангидрид	—	0,5
Сера	1,0	2,5–3,0	Канифоль	—	1,0
Альтакс	0,2	0,2	Рубракс	—	2,0
Дифенилгуанидин	3,0	—	Сажа ПМ-50	—	30
Аминофенол	0,13–2,5	0,13–1,0	Сажа ДГ-100	—	15

Таблица 2

Кинетические параметры тормозящего действия смесей I и II на окисление  $v$  и деструкцию  $v_s$  СКИ

$[InH] \cdot 10^3$ , моль/кг	$v_u \cdot 10^3$ , моль/кг·с	$v \cdot 10^3$ , моль/кг·с	$F$ , кг/моль·с	$v_s \cdot 10^4$ , моль/кг·с	$v_s [InH] \cdot 10^3$ , моль <sup>2</sup> /кг <sup>2</sup> ·с
Смесь I					
1,80	12,6	—	—	1,70	3,06 *
0,90	12,6	—	—	3,72	3,35 *
0,45	12,6	0,97	24,6	5,01	2,25
0,45	21,0	1,94	20,0	3,81	1,71
0,45	8,4	0,89	17,4	—	—
0,45	6,32	0,80	14,2	—	—
0,45	4,21	0,53	14,1	—	—
0,30	21,0	2,90	18,6	5,22	1,57
0,20	21,0	3,13	25,7	12,70	2,54
0,14	21,0	—	—	12,51	1,75
0,10	21,0	7,90	20,3	19,0	1,90
0,05	21,0	—	—	34,4	1,72
Среднее	19,4±3,3				1,92±0,35
Смесь II					
1,80	12,6	0,70	26,4	—	—
0,90	12,6	0,54	18,3	4,76	4,28 *
0,45	12,6	0,38	15,0	5,86	2,64
0,20	8,4	1,11	23,4	5,02	1,04
0,20	12,6	2,12	17,1	8,33	1,67
0,20	21,0	3,41	17,8	7,04	1,41
0,14	21,0	—	—	13,0	1,82
0,10	21,0	3,91	30,4	17,1	1,71
0,05	21,0	6,92	33,5	34,0	1,70
Среднее			22,7±5,6		1,70±0,49

\* Эти данные не принимали в расчет при вычислении среднего значения.

свойствами: сопротивлением разрыву  $\sigma_p$ , относительным  $\varepsilon_p$  и остаточным удлинением  $\theta$ ; коэффициентами стабильности  $K_o$ ,  $K_e$ ,  $K_b$  после старения в течение 72 ч при 373 К; сопротивлением деформации знакопеременного изгиба при 24%-ном растяжении; усталостной выносливостью при многократном изгибе; сопротивлением разрастанию трещин; твердостью и эластичностью по отсюку.

Ионол достаточно эффективно тормозит окисление СКИ ( $f_k = 2,7 \cdot 10^4$  л/моль·с при 353 К, обозначения те же, что в работе [1]), но сравнительно слабо тормозит его деструкцию (характеризующий деструкцию коэффициент  $C = v_s [InH] v_u^{-2} = 5,5 \cdot 10^3$  с при 353 К [1]). ОДФА, наоборот, мало эффективен как ингибитор окисления ( $f_k = 3,2 \cdot 10^3$  л/моль·с при 353 К [4]), но эффективно тормозит деструкцию ( $C = 1,3 \cdot 10^3$  с при 353 К [4]). Аналогичным действием обладает ОФНА ( $f_k = 6,4 \cdot 10^3$  л/моль·с,  $C = 1,4 \cdot 10^3$  с при 353 К [4]). Можно было ожидать, что введенные вместе ионол + ОДФА или ионол + ОФНА будут достаточно эффективно тормозить как окисление, так и деструкцию.

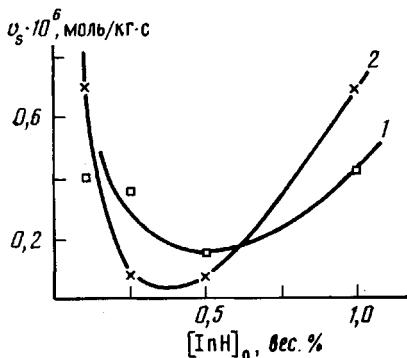


Рис. 1

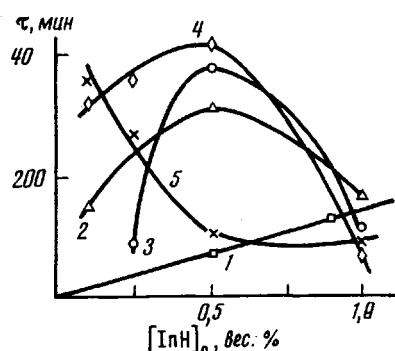


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости скорости окислительной деструкции каучука СКИ-ЗС, содержащего 0,9 вес.% ионола, от концентрации ОФНА (1) или ОДФА (2)

Рис. 2. Зависимости периода индукции  $\tau$  окисления СКИ от концентрации ингибиторов: 1 – ионол; 2 – ОДФА; 3 – ОФНА; 4 – ОДФА+0,1 вес.% ионола; 5 – ОФНА+0,9 вес.% ионола

Для определения состава смеси, наиболее эффективного для подавления деструкции, были поставлены опыты по инициированному окислению СКИ со смесями I и II с контролем за поглощением кислорода и ММ полимера. Результаты опытов представлены в табл. 2. Обе смеси I и II тормозят инициированное окисление СКИ как индивидуальный ингибитор, так что  $v \sim v_i [InH]^{-1}$ , где  $[InH]$  – суммарная концентрация ингибиторов. Параметр  $F = \left( \frac{v_0}{v} - \frac{v}{v_0} \right) v_i^{1/2} (f [InH])^{-1}$  (аналог  $k_1 k_2^{-1/2}$  для индивидуального ингибитора) мало меняется с изменением  $[InH]$  и скорости инициирования  $v_i$ . Он равен  $19,4 \pm 3,3$  для смеси I и  $22,7 \pm 5,6$  для смеси II.

Эффективная константа  $k_1 = 6,13 \cdot 10^3$  для смеси I и  $7,18 \cdot 10^3$  для смеси II, эти значения лежат между  $f k_1$  для ионола и соответствующего аминофенола [4]. Однако коэффициенты ингибирования смесей существенно превышают средние арифметические: для смеси I по расчету  $f=3$ , а на опыте  $f=5$ , для II по расчету  $f=2,2$ , а на опыте  $f=7$ . По-видимому, при взаимодействии радикалов ингибиторов разного типа образуются продукты – ингибиторы или имеет место регенерация одного из ингибиторов в актах обрыва цепи. Скорость деструкции  $v \sim [InH]^{-1}$  как для смеси I, так и для смеси II, что характерно и для торможения индивидуальным ингибитором. Однако  $v_i$  от скорости инициирования зависит слабо для смеси I и для смеси II. Ниже проведено сравнение для смесей I и II и входящих в их состав ингибиторов ( $v_i = 2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с,  $[InH] = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 353 К [4]).

Ионол	ОДФА	ОФНА	I	II
$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$

Как видно, смесь ионола с аминофенолом обеспечивает такое же или более эффективное торможение деструкции, чем аминофенол, и значительно более эффективное, чем ионол. Таким образом, контроль за деструкцией СКИ позволяет выявить наиболее эффективные композиции окислительной деструкции СКИ. В зависимости от соотношения ионол:ОДФА скорость деструкции проходит через минимум ( $[InH] = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $v_i = 2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с, 353 К).

$[Ионол]:[ОДФА]$	0,5	1,0	1,5	2,0
$v \cdot 10^5$ , моль/л·с	2,38	1,57	1,27	1,92
$v \cdot 10^5$ , моль/л·с	2,38	2,60	3,13	1,85

Скорость окисления в таких системах проходит через максимум, т. е. здесь нет симбатности в изменении скорости деструкции и концентрации

Таблица 3

**Изменение физико-механических характеристик ненаполненных вулканизатов каучука СКИ-3С в процессе термоокислительного старения на воздухе (393 К) в течение 72 ч**

Стабилизирующая система	Соотношение компонентов стабилизирующей системы (г на 100 вес. ч каучука)	Физико-механические свойства вулканизатов						Коэффициенты старения		
		до старения			после старения			$K_{\sigma} = \frac{\sigma'}{\sigma_p}$	$K_{\epsilon} = \frac{\epsilon'}{\epsilon_p}$	$K_{\theta} = \frac{\theta'}{\theta}$
		$\sigma_p$	$\epsilon_p$	$\theta$	$\sigma' p$	$\epsilon' p$	$\theta'$			
Ионол	1,1	343	890	11	156	783	8	0,45	0,88	0,73
	1,1 : 0,13	383	910	14	241	720	8	0,63	0,79	0,57
	1,1 : 0,17	377	860	14	271	667	9	0,78	0,78	0,64
	1,1 : 0,25	374	953	14	283	740	11	0,80	0,78	0,79
	1,1 : 0,4	325	890	14	283	745	9	0,87	0,84	0,64
	1,1 : 0,5	335	965	12	254	772	8	0,76	0,80	0,67
	1,1 : 1,0									
Ионол : ОДФА	1,1 : 0,15	305	883	14	226	717	8	0,74	0,81	0,57
	1,1 : 0,3	297	914	12	226	752	10	0,76	0,82	0,83
	1,1 : 0,5	317	956	13	232	807	9	0,73	0,85	0,69
	1,1 : 1,0									
	1,1 : 2,5	233	930	11	219	903	8	0,94	0,97	0,73

Таблица 4

**Изменение физико-механических характеристик обкладочной резиновой композиции на основе каучука СКИ-3С в процессе термоокислительного старения на воздухе (393 К) в течение 72 ч**

Стабилизирующая система	Соотношение компонентов стабилизирующей системы (г на 100 вес. ч каучука)	Физико-механические свойства вулканизатов						Коэффициенты старения					
		до старения			после старения								
		$\sigma_p$	$\epsilon_p$	$\theta$	$\sigma' p$	$\epsilon' p$	$\theta'$						
ФНА * : ДФФД **	0,5 : 0,2	261	552	29	95	308	20	0,36	0,56	0,67			
		263	580	27	93	314	18	0,35	0,54	0,67			
C-789	0,3	268	560	29	108	302	20	0,40	0,54	0,68			
	0,3	266	574	28	115	290	19	0,43	0,51	0,68			
Ионол : ОДФА	0,9 : 0,16	221	583	24	101	310	11	0,46	0,53	0,46			
	0,9 : 0,16	230	580	31	83	265	10	0,36	0,46	0,32			
	0,9 : 0,3	230	595	21	135	350	16	0,59	0,59	0,76			
	0,9 : 0,3	210	580	19	124	320	11	0,58	0,55	0,58			
	1,1 : 0,3 **	221	620	20	143	363	14	0,65	0,59	0,70			
	0,9 : 0,5	231	603	22	162	410	20	0,70	0,68	0,91			
	0,9 : 0,5	215	580	22	147	365	17	0,68	0,63	0,77			
	0,9 : 1,0	247	652	28	164	460	25	0,66	0,71	0,71			
	0,9 : 1,0	244	643	28	159	435	20	0,65	0,69	0,71			
	0,9 : 1,0	229	582	25	114	378	19	0,50	0,65	0,76			
Ионол : ОФНА	0,9 : 0,16	229	606	26	135	400	22	0,59	0,66	0,85			
	0,9 : 0,3	244	620	36	157	448	26	0,64	0,72	0,72			

\* Фенил-β-нафтиламин.

\*\* Смесь стабилизаторов в серийном каучуке СКИ-3, используемом в типичной промышленной обкладочной резиновой композиции.

пероксидных радикалов ( $v \sim [RO_2^{\cdot}]$ ). Полученные результаты качественно согласуются с механизмом деструкции ПИ в присутствии ингибиторов, предложенном ранее [1-4], но для их количественной интерпретации необходимы кинетические характеристики промежуточных реакций.

Таким образом, цель настоящей работы была достигнута созданием эффективного смесевого ингибитора термоокислительной деструкции СКИ, который по своей способности тормозить окисление каучука приближается к фенолам, а деструкцию — к парафенилендиаминовым производным

в частности к ДФФД [4]. Этот факт является основанием для использования кинетического метода тестирования при подборе высокоэффективных смесей ингибиторов термоокислительной деструкции СКИ. Оптимистичность такого заключения подкрепляется приведенными ниже экспериментальными результатами, свидетельствующими о сильном тормозящем действии смесей ионол+аминофенол в процессах автоокислительной деструкции ПИ и старения его вулканизатов.

Скорости автоокислительной деструкции СКИ, ингибированной указанными смесями антиоксидантов (подобно  $v_i$  при инициированном окислении) экстремально зависят от концентрации аминофенола (рис. 1). При этом мольные соотношения ионол:аминофенол, соответствующие минимальной  $v_i$  при автоокислении, близки таковым при инициированном окислении СКИ и лежат в пределах 1,5–1,8. Синергическое действие смесей ионол + аминофенол сильнее проявляется в торможении автоокислительной деструкции СКИ (рис. 1), чем его окисления (рис. 2), что также отмечалось при инициированном окислении каучука.

Как показали специальные опыты, смеси ионол + аминофенол, тормозящие термоокислительную деструкцию СКИ, стабилизируют ненаполненные вулканизаты (табл. 3) и обкладочные резиновые композиции (табл. 4) подобно наиболее эффективным (но остродефицитным) парафенилендиаминовым производным, таким как ДФФД и С-789, а в некоторых случаях и превосходят их. Наряду с этим указанные смеси при прочих равных условиях улучшают некоторые важные динамические характеристики резин, например сопротивление разрастанию трещин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1035.
2. Пчелинцев В. В., Трунова Л. Н., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 156.
3. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 624.
4. Пчелинцев В. В., Трунова Л. Н., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 768.
5. Карпухина Г. В., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 1. С. 110; 1968. Т. 182, № 4. С. 840.
6. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1123.
7. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 781.

Отделение Института химической  
физики АН СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
10.XII 1986

#### KINETIC METHOD OF THE CHOICE OF INHIBITORS MIXTURES RETARDING EFFECTIVELY THE OXIDATIVE DEGRADATION OF *cis*-1,4-POLYISOPRENE AND ITS VULCANIZATES

Pchelintsev V. V., Trunova L. N., Denisov Ye. T.

#### Summary

The regularities of initiated oxidation and degradation of *cis*-1,4-polyisoprene inhibited by binar inhibitors mixtures: ionol+*p*-oxydiphenylamine and ionol+*p*-oxyphenyl- $\beta$ -naphthylamine have been studied. For these systems the method of the choice of effective inhibitors mixtures retarding the oxidative degradation of rubbers is proposed. This approach can be used for stabilization of *cis*-1,4-polyisoprene vulcanizates.