

ВЛИЯНИЕ СОЧЕТАНИЙ ИНГРЕДИЕНТОВ НА ХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛИИЗОПРЕНОВ

© 2010 Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова, А. С. Казакова, А. А. Глухова

Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394017 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 18.10.2010 г.

Аннотация. Проведен анализ изменения структуры и свойств пленок полиизопренов, содержащих химически активные добавки (противостарители, антикорчинги) при прогреве образцов и в нормальных условиях. Проведены исследования по влиянию сочетаний ингредиентов на скорость и время вулканизации. Определены оптимальные условия протекания этих реакций.

Ключевые слова: полиизопрен, структура и свойства, стабилизация, термофлуктуация, вулканизация, характеристическая вязкость

ВВЕДЕНИЕ

В технологии резины широко используются [1] органические соединения, содержащие как углеродные, так и не углеродные атомы. При этом применение смесей ингредиентов с разными видами атомов в составе материалов приводит к синергическим эффектам в различных химических реакциях, в частности, при окислении и вулканизации. Обоснование подобных эффектов в литературе приведено не достаточно полно и в основном эвристически [2]. Из литературы также [3] известно, что при комбинации ускорителей класса тиазолов (каптакс, альтакс) и тиурамов (тиурам Д) с ускорителями аминного типа (ДФГ) обеспечивается сокращение времени вулканизации, т. е. повышение скорости вулканизации. Данный эффект описан не в полном объеме и в основном эмпирически [2]. Актуальным для уяснения природы таких процессов является проведение исследований с использованием различных вариантов присоединения гетероатомов ингредиентов друг к другу, а впоследствии и к полимерам.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучено влияние на окисление каучуков следующих низкомолекулярных добавок (НМД): фталевого ангидрида — антикорчинга резин, а также противостарителей — N-Изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамин (Диафен ФП) и 2,6-дипрет-бутил-4-метилфенол (Агидол 1). Перечисленные ингредиенты вводили в полиизопрены, различающиеся степенью регулярности цепей: каучук СКИ-3 (содержание *цис*-1,4 звеньев 97%,

транс-1,4 звеньев 2,5%, 3,4-звеньев 0,5%), каучук СКИ-литиевый (СКИ-Л содержание *цис*-1,4 звеньев 89%, *транс*-1,4 звеньев 5%, 3,4-звеньев 6%).

Окисление в полиизопренах изучали на переосажденных (очищенных) образцах в виде пленок, толщиной 20 мкм. В раствор очищенного каучука вводили НМД, выдерживали пленки в термостате при температуре 100 °С в режиме непрерывной термообработки в течение 0.1—45 ч и при 20 °С 1—40 суток с периодическим отбором проб на испытание.

Изменение молекулярной массы пленок каучуков оценивали по характеристической вязкости /ГОСТ 18249-72/ его толуольных растворов при 30 °С. Микроструктуру цепей полиизопренов изучали методом ИК-спектроскопии на приборе «ФСМ 1201» в диапазоне частот 4000—400 см⁻¹. Количество С=О групп рассчитывали по спектрам с помощью программного пакета OMNIS v7.3.

Изучалась кинетика вулканизации [4] при 60—140 °С каучука СКИ-3 серой (2.5 мас. ч.) в присутствии 2 мас. ч. каждого из ускорителей вулканизации: тиурамдисульфид (ТМТД), дифенилгуанидин (ДФГ), 1,2-меркаптобензтиазол (каптакс). Кроме того, использовались двойные (1 мас. ч. + 1 мас. ч.) и тройные (по 0.7 мас. ч.) комбинации этих же ускорителей. Вулканизацию образцов толщиной 2 мм проводили в прессе при давлении 150 МПа и без воздействия давления — в термошкафу (ГОСТ 30263). Степень вулканизации оценивали по изменению твердости с помощью прибора твердомер Шор А.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 1, показал, что для всех образцов характерно наличие при нормальных условиях (20 °С) индукционного периода, а затем спада характеристической вязкости с последующим выходом на плато. Использование Диафена ФП и смеси Диафена ФП с фталевым ангидридом обеспечивает здесь, согласно приведенным данным, лучшую стабилизацию молекулярной массы, поскольку абсолютное значение показателя $[\eta]$ у образцов-пленок каучуков СКИ-3 и СКИ-Л с данными ингредиентами выше, чем у полиизопренов с фталевым ангидридом и Агидолом 1.

При 100 °С наблюдается (рис. 2) два резких спада характеристической вязкости: первый связан с разрывом макромолекул по межмономерным (ослабленным) связям [5], второй обусловлен присоединением кислорода к каучукам, так как совпадает с увеличением доли кислородсодержащих групп согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 3).

При этом темпы второго спада характеристической вязкости совпадают с темпами увеличения доли кислородсодержащих групп (рис. 3).

При анализе полученных результатов учитывали, что для пространственно-затрудненных фенолов характерно ингибирование цепных ради-

кальных процессов, инициируемых радикалами $ROO\cdot$, $RO\cdot$, $R\cdot$ и подобными. Такого рода взаимодействия возможны только на этапе деструкции, инициируемой кислородом, поэтому метилфенол участвует в процессе стабилизации полимерного радикала. Производные *n*-фенилендиамина обладают способностью восстанавливать длину макромолекулярной цепи в процессах окислительной деструкции каучуков [6]. Образующиеся хиноидные структуры диамина [7] способствуют соединению гетероатомов, образующихся уже на этапе межмономерной деструкции полимеров. Этим объясняется лучшая стабилизация молекулярной массы полиизопренов Диафеном ФП по сравнению с Агидолом 1. Совместное применение фталевого ангидрида и Диафена ФП усиливает ингибирующую активность последнего как компонента системы, соединяющего радикалы возможно вследствие образования сложного, включающего гетероатомы вида C–N–O комплекса из Диафена ФП и фталевого ангидрида.

Анализ экспериментальных данных при вулканизации показал, что у всех образцов, содержащих один, а также два и три ускорителя, наблюдалась примерно одинаковая кинетика вулканизации, фиксируемая по изменению твердости при температуре 60 °С. Ожидаемый синергизм от использования

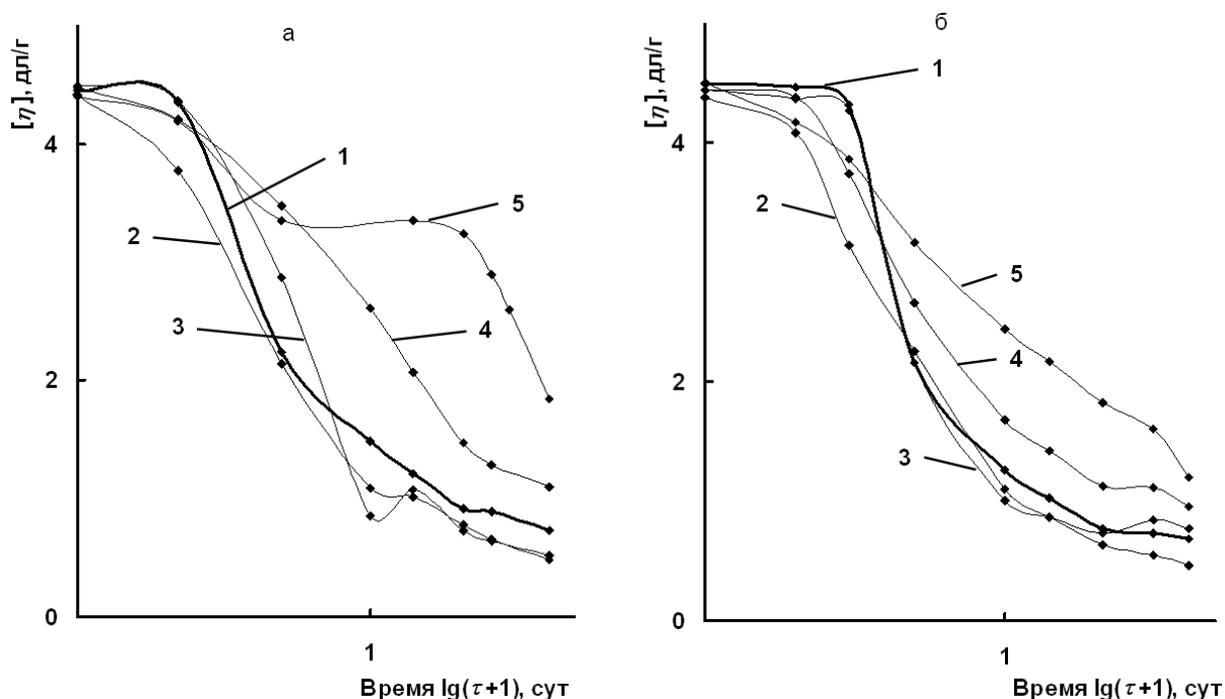


Рис. 1. Зависимости изменения характеристической вязкости образцов при 20 °С СКИ-3 (а) и СКИ-Л (б): 1 — без добавок; 2 — фталевый ангидрид — 0.25 мас. ч.; 3 — Агидол 1 — 0.25 мас. ч.; 4 — Диафен ФП — 0.25 мас. ч.; 5 — фталевый ангидрид + Диафен ФП 1:1 — 0.25 мас. ч.

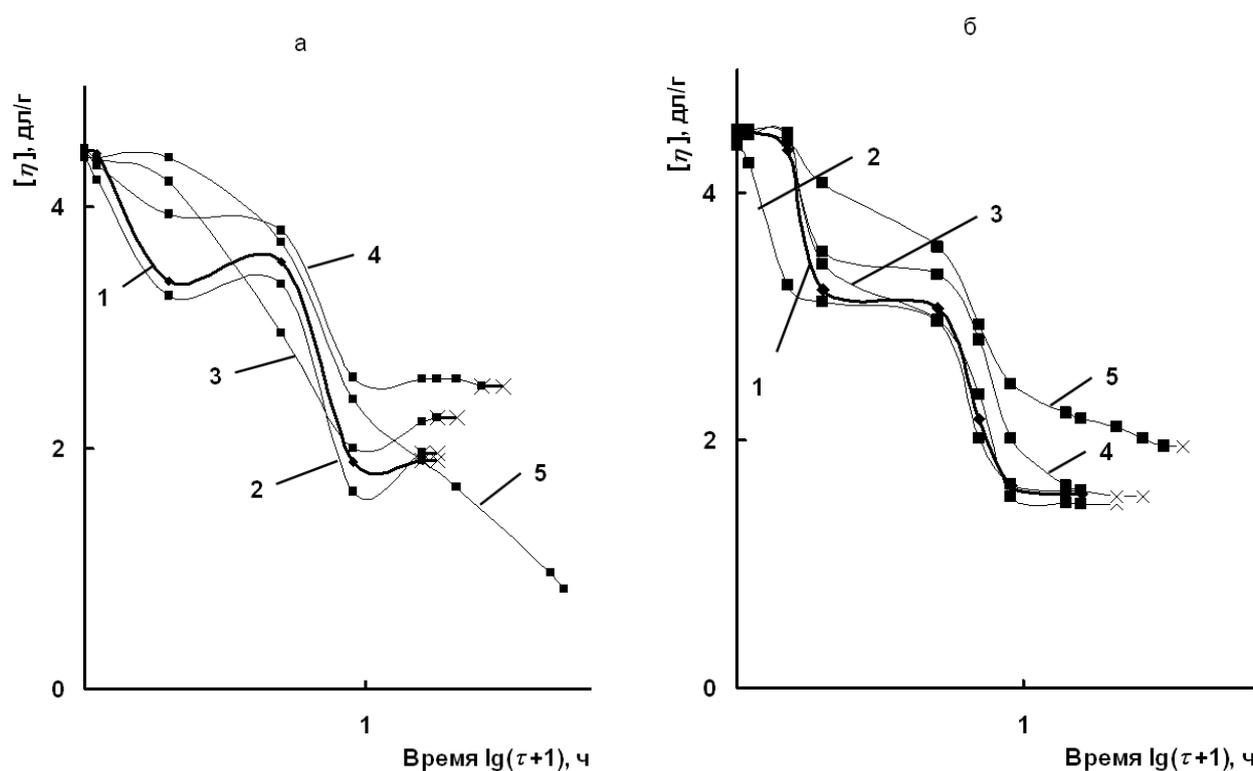


Рис. 2. Зависимости изменения характеристической вязкости образцов при 100 °С СКИ-3 (а) и СКИ-Л (б): 1 — без добавок; 2 — фталевый ангидрид — 0.25 мас. ч.; 3 — Агидол1 — 0.25 мас. ч.; 4 — Диафен ФП — 0.25 мас. ч.; 5 — фталевый ангидрид+Диафен ФП 1:1 — 0.25 мас. ч.

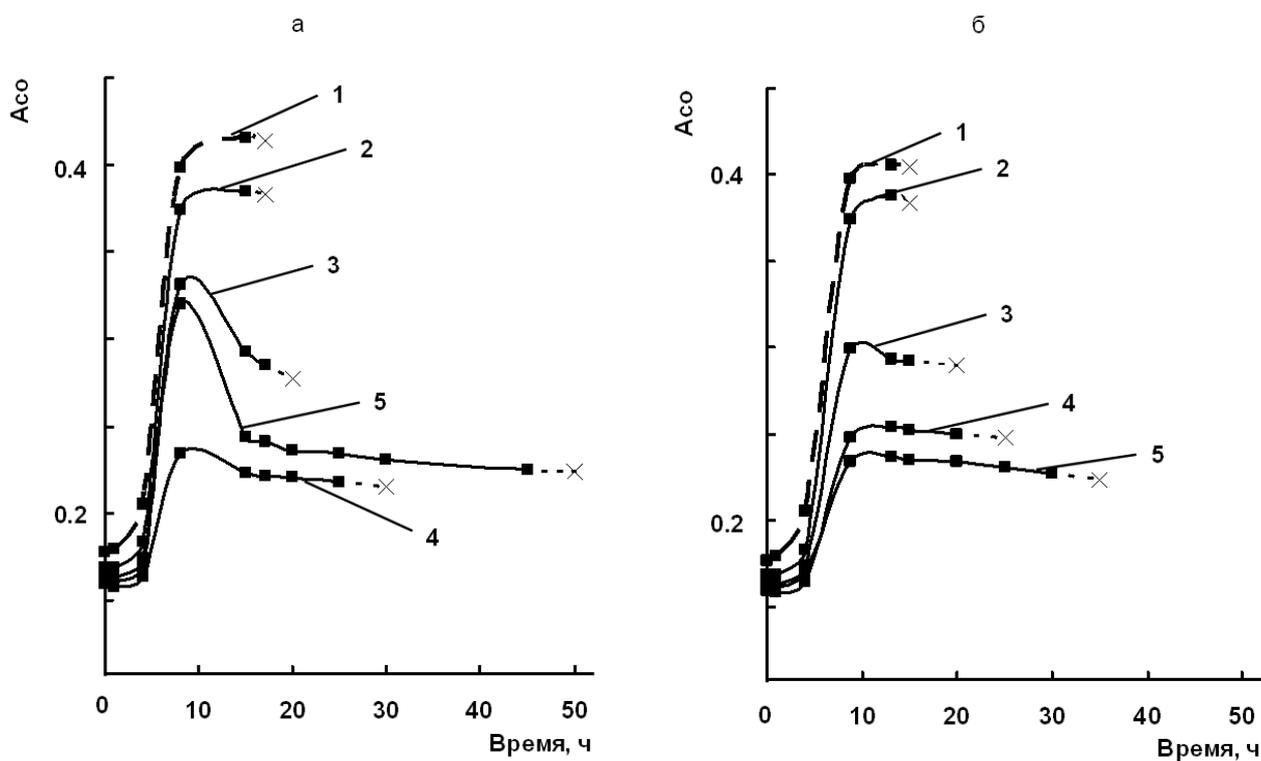


Рис. 3. Зависимости оптической плотности А по группам С=О каучука СКИ-3 (а) и СКИ-Л (б) от продолжительности прогрева при 100 °С: 1 — без добавок; 2 — фталевый ангидрид — 0.25 мас. ч.; 3 — Агидол1 — 0.25 мас. ч.; 4 — Диафен ФП — 0.25 мас. ч.; 5 — фталевый ангидрид+Диафен ФП 1:1 — 0.25 мас. ч.

ускорителей не проявился, так как предполагается, что образующиеся при смешении ускорителей комплексы не активны при данной температуре.

При 90 °С наблюдается резкий рост твердости для смесей с тройной комбинацией ускорителей. Это объясняется образованием комплексов соединений высокой активности, с температурой активации 90 °С (предположительно образуются комплексы соединений с характерными гетеросвязями C–S, S–N, C–N, C–S–N).

При 120 °С видно, что с ростом температуры появляются отличия в поведении образцов. Так, для монообразцов кривые объединяются в одну группу, а комбинации отличаются.

При 140 °С изменение твердости образцов моно и комбинации 2-х ускорителей близки, в то время как тройные комбинации обеспечили более высокую степень вулканизации, то есть рост твердости, хотя после часа прогрева показали реверсию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сопоставлении кинетики окисления при 100 °С двух типов полимеров установлено, что для каучука с меньшей регулярностью цепи (СКИ-Л) комплекс диамина и фталевого ангидрида способен вступать в большее количество реакций радикального взаимодействия. Это обеспечивает лучший стабилизирующий эффект при окислении каучука СКИ-Л в присутствии комплекса фталевого ангидрида и Диафена ФП в качестве стабилизатора. Кроме того, фталевый ангидрид в данном комплексе способствует снижению активности Диафена ФП в нежелательных процессах подвулканизации резиновых смесей.

Таким образом, при изучении процессов окисления в полиизопренах в присутствии НМД разных классов установлено, что наилучший стабилизирующий эффект проявляется при условии протекания гетеролитических реакций. При последующей вулканизации также наблюдается улучшение технических показателей резин и интенсификация процесса вулканизации при сочетании компонентов вулканизирующей группы, что также объясняется протеканием гетеролитической реакции.

Работа выполнена в рамках мероприятий по Государственному контракту № П2072 на тему «Получение качественных и количественных закономерностей об окислении эластомеров. Анализ и прогнозирование образования действительных агентов вулканизации в ходе сшивания эластомеров».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж, 2003. 871 с.
2. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. Издание 4-е, переработанное и дополненное. Москва: Химия, 1978. 528 с.
3. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. Москва: Химия, 1978. 378 с.
4. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Москва: Химия, 1981. 246 с.
5. Шутилин Ю. Ф., Корнеева О. С. и др. // Журнал «Каучук и резина». № 4. 2007. С. 42.
6. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. Москва: 1972.
7. Щербань, А. И. Органическая химия. Воронеж: ВГТА, 1998. — 360 с.

Шутилин Ю. Ф. — профессор, заведующий кафедрой технологии переработки полимеров Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499237, e-mail: karolga@mail.ru

Карманова О. В. — доцент кафедры технологии переработки полимеров Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499237; e-mail: karolga@mail.ru

Казакова А. С. — аспирант Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499237, e-mail: kastpp@inbox.ru;

Глухова А. А. — аспирант Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 499237; e-mail: kastpp@inbox.ru

Shutilin Y. F. — professor, managing chair of polymers processing technology, the Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 49923, e-mail: karolga@mail.ru

Karmanova O. V. — senior lecturer, chair of polymers processing technology, the Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499237, e-mail: karolga@mail.ru

Kazakova A. S. — post-graduate student, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499237, e-mail: kastpp@inbox.ru

Glukhova A. A. — post-graduate student, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 499237, e-mail: kastpp@inbox.ru