

УДК 678.063+678.048

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

С. М. КАВУН, Т. В. ФЕДОРОВА, А. С. ЛЫКИН,
член-корреспондент АН СССР В. Ф. ЕВСТРАТОВ

**О ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ТРЕБОВАНИЯХ К СТАБИЛИЗАТОРАМ
КОНСТРУКЦИОННЫХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ
ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Задача создания резиновых изделий с высокой работоспособностью и долговечностью неразрывно связана с применением эффективных систем стабилизаторов, тормозящих деструктивные процессы в вулканизатах (1-3). Поведение различных стабилизаторов и их комбинаций в резинах подчиняется в основном тем же закономерностям, что и поведение обычных антиоксидантов при окислении углеводородов и полимеров. В частности, применение достаточно высоких дозировок стабилизаторов может снизить длину кинетических цепей окисления (v) до единицы, что приведет к падению константы скорости распада цепей сетки (β_2) при термоокислении практически до нуля. При этом константа скорости релаксации напряжения (k_p), отражающая скорость деструкции вулканической сетки, снизится до значения $2\beta_1$, равного константе скорости деструкции сетки в вакууме, в соответствии с уравнением (4):

$$k_p = 2\beta_1 + \beta_2 M_c/m, \quad (1)$$

где M_c — средний молекулярный вес отрезка цепи, заключенного между узлами сетки, m — молекулярный вес мономерного звена.

Отсюда следует, что увеличение дозировки стабилизатора выше той, при которой достигается равенство $v=1$, должно вести к пропорциональному увеличению срока службы изделия (при допущении, что скорость инициирования w — постоянна). Практически, однако, увеличение дозировки стабилизаторов недопустимо вследствие ряда ограничений: а) увеличение концентрации стабилизатора выше предела его растворимости в резине вызовет либо его миграцию на поверхность изделия («выцветание») и последующее механическое удаление или вымывание при эксплуатации, либо его кристаллизацию в объеме резины (5, 6); б) увеличение концентрации стабилизатора приведет к увеличению скорости инициирования на стабилизаторе по реакции типа $InH + O_2 \rightarrow \alpha R^{\cdot}$. Эта реакция становится особенно заметной при повышенных температурах; в) возможно увеличение скорости вырожденного разветвления гидроперекисей с участием стабилизатора по реакции $InH + ROOH \rightarrow \beta R^{\cdot}$. Вклад последней, видимо, существен при температурах ниже $80-100^{\circ}$, при которых гидроперекиси полидиенов достаточно стабильны; г) увеличение дозировки стабилизаторов нерентабельно.

Обычно стабилизаторы вводятся в резины в количествах, не превышающих предела их растворимости.

Задача резин от старения и усталостного разрушения с помощью стабилизаторов имеет и ряд отличий в сравнении с защитой жидких углеводородов и полимеров, в частности, с защитой каучуков при хранении. Специфика стабилизации резин состоит не столько в замедлении или подавлении «гомогенной» деструкции, развивающейся в объеме материала по закону случая, сколько в торможении роста трещин, порезов и иных макродефектов, превращающихся со временем в условиях термоокисли-

тельных, механических и озонных воздействий в очаги разрушения. Скорость деструкции резин в устьях дефектов может быть выше, чем в среднем по объему, благодаря механической активации распада вулканизационной сетки⁽⁷⁾ в зоне дефектов, где имеются высокие градиенты напряжений. Следовательно, резина, как конструкционный материал, выходит из строя задолго до конца индукционного периода окисления, затрагивающего весь материал в целом. Поэтому продолжительность индукционного периода окисления не может являться критерием длительности защиты резин, хотя стабилизаторы, увеличивающие индукционный период, в принципе могут замедлять и рост дефектов.

Отсутствие прямой корреляции между долговечностью резин в условиях термоокислительных и механических воздействий и продолжительностью индукционного периода окисления не позволяет применять термин синергизм антиоксидантов в его начальном, химическом смысле по отношению к некоторым показателям, характеризующим долговечность резин (усталостная выносливость, скорость образования и разрастания трещин). Кроме того, при термоокислении синергизм антиоксидантов в резинах из полидиенов не должен проявляться. Синергизм обычно связывается с тем, что один из применяемых стабилизаторов обрывает кинетические цепи, взаимодействуя с радикалами R^{\cdot} и RO_2^{\cdot} , а другой — разрушает гидроперекиси (источники разветвлений, автокатализа). Однако в резинах из полидиенов при температурах 100–130° синергизм по указанному механизму, по-видимому, реализоваться не может вследствие быстрого распада полимерных гидроперекисей и в отсутствие стабилизаторов, выполняющих роль разрушителей⁽⁸⁾.

Успешное использование в рецептуре резин некоторых синергетических систем стабилизаторов, содержащих, например, N -алкил- N' -фенил- n -фенилендиамины и замещенные дигидрохинолипы связано не с синергизмом этих ингибиторов в общепринятом кинетическом смысле, а с другими преимуществами. Совместное применение этих стабилизаторов обусловлено тем, что соединения первого типа эффективно замедляют образование озонных трещин, а вторые — снижают скорость их роста⁽⁹⁾. Природа этого эффекта еще окончательно не установлена. Применение комбинаций стабилизаторов позволяет также снизить их выцветание, поскольку в этом случае каждый стабилизатор вводится в количествах более низких, чем предел его растворимости.

В настоящее время наиболее проблематичным аспектом стабилизации резин является противоречивый характер требований к диффузионным характеристикам стабилизаторов, к их способности выцветать, улетучиваться и вымываться из резин. Способность мигрировать — неотъемлемая черта эффективного противоутомителя, так как его миграция в зону распространения макродефектов — будущих очагов разрушения, обеспечивает замедление их роста. Это характерно как для усталостного, так и для озонного разрушения. Если стабилизатор диффундирует медленно, то скорость деструктивных процессов, разыгрывающихся в устье дефекта и

Таблица 1

Влияние ингибиторов (способного и неспособного диффундировать) на термоокислительную и озонную деструкцию ненаполненного вулканизата натурального полизопрена

Ингибитор *	Термоокислительная деструкция, 130°, воздух	Озонная деструкция, 20°, $[O_3] = 10^3$ частей на 10^8 частей воздуха
	$k_p \cdot 10^3$, мин $^{-1}$	Время до появления трещин, мин.
Без ингибитора	4,7	80
N -фенил- N' -изопропил- n -фенилендиамин	2,3	370
n -Нитрозодифениламин	1,7	80

* Ингибиторы вводились в эквимолярных концентрациях в расчете на 1 вес. % N -фенил- N' -изопропил- n -фенилендиамина.

активируемых механическим нагружением, может стать выше скорости поступления стабилизатора из «объема» в устье, что приведет к быстрому превращению одного из таких дефектов в наиболее опасный очаг разрушения. Необходимость миграции стабилизатора можно проиллюстрировать данными о влиянии фиксированного на молекулярной цепи и обычного, способного диффундировать, стабилизаторов на скорость термоокислительной деструкции и на скорость озонного разрушения резин. В качестве фиксированного стабилизатора использовался *n*-нитрозодифениламин (¹⁰), в качестве низкомолекулярного, способного мигрировать, *N*-фенил-*N'*-изонпропил-*n*-фенилендиамин (см. табл. 1).

Из представленных в табл. 1 данных следует, что фиксированный стабилизатор, обеспечивая достаточное сопротивление резин старению, т. е. гомогенной деструкции, оказывается неэффективным антиозонантом. Аналогичные данные по влиянию фиксированного и обычного стабилизаторов на усталостную выносливость были получены авторами (¹⁰).

Способность стабилизатора к диффузии обуславливает, однако, и его недостатки — выцветание на поверхность изделия, вымывание, улетучиваемость из резины при повышенных температурах. Эти явления имеют место, например, при эксплуатации шинных резин, работающих в контакте с мокрым дорожным покрытием и при повышенных температурах ($\sim 100^\circ$), развивающихся в результате внутреннего теплообразования и внешнего трения. Физические потери являются причиной того, что защитное действие стабилизаторов, используемых в практике шинного производства, реализуется далеко не полностью (⁶).

Изложенные соображения позволяют сформулировать следующие требования к идеальным стабилизаторам для конструкционных резин на основе каучуков общего назначения: 1) хорошая растворимость в резинах и минимальное выцветание; 2) высокая диффузионная способность при возможно низкой летучести (при $80-100^\circ$) и минимальной вымываемости водой; 3) минимальное участие в реакциях инициирования и вырожденного разветвления; 4) эффективная защита от озона; 5) минимальная токсичность; 6) экономически оправданная стоимость стабилизующей группы.

Очевидно, что требования к идеальным стабилизаторам противоречивы. Практически это означает, что необходимо искать компромиссные решения, предполагающие разработку оптимальных вариантов стабилизирующих систем для отдельных элементов резиновых изделий различной конструкции и назначения с учетом условий эксплуатации.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности
Москва

Поступило
26 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Резниковский, А. И. Лукомская и др., в сборн. Пневматические шины, 1969. ² А. С. Кузьминский, Н. И. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резины, М., 1957. ³ В. Е. Clapson, J. I. Lake, Rubber Chem. and Techn., v. 44, 5, 1186 (1971). ⁴ А. С. Лыкин, Колл. журн., т. 26, 6, 697 (1964). ⁵ Л. С. Фельдштейн, С. А. Рейтлингер, А. С. Кузьминский, ДАН, т. 136, № 4, 843 (1961). ⁶ R. Fabre, Rev. gen. caoutch. et plast., v. 48, 5, 460 (1971). ⁷ С. М. Кавун, М. М. Подколзина, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., т. A10, 11, 2584 (1968). ⁸ С. М. Кавун, Кандидатская диссертация, М., 1969. ⁹ Т. В. Федорова, С. М. Кавун и др., Краткие тез. докл. Всесоюзн. научно-технической конф. по химикатам для полимерных материалов, Тамбов, 1972, стр. 29. ¹⁰ M. E. Cain, G. T. Knight et al., Rubber J., 150, 11, 10 (1968).