

УДК 661.2; 547.56; 678.048.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОАЛКЕНОВ И БИС (3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ) ПОЛИСУЛЬФИДА НА СТАБИЛЬНОСТЬ СКИ-3 И СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ

Карасева Ю.С., Черезова Е.Н., Хусайнов А.Д.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, e-mail: karaseva\_j@mail.ru*

Изучена эффективность действия в качестве термоантиоксидантов полифункциональных комплексных добавок, состоящих из сополимера дициклопентадиена с серой и бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил) полисульфида, в различных соотношениях в каучуке СКИ-3, а также их влияние на реометрические и физико-механические характеристики вулканизатов. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии установлено, что анализируемые добавки являются эффективными стабилизаторами для каучука СКИ-3. Лучшими антиокислительными свойствами обладает продукт, содержащий 20% бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)полисульфида и 80% сополимера дициклопентадиена с серой. При исследовании реометрических свойств выявлено, что замена части серы на добавку, содержащую 10% бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)полисульфида и 90% сополимера дициклопентадиена с серой, приводит к снижению минимального и максимального крутящих моментов. Это свидетельствует о ее дополнительной функции пластификатора. Показано, что физико-механические характеристики вулканизатов зависят от количества введенной добавки. Наилучшими показателями до и после термического старения обладают вулканизаты, содержащие 1,5 мас.ч. комплексной добавки и 1,25 мас.ч. серы.

**Ключевые слова:** пространственно-затрудненные фенолы, полисульфидные олигомеры, стабилизатор, вулканизирующий агент

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF TWO-COMPONENT ADDITIVE ON THE BASIS OF OLIGOMERIC SULFUR CONTAINING CYCLOALKENES AND BIS(3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYL) POLYSULFIDE ON THE STABILITY OF THE SYNTHETIC ISOPRENE RUBBER AND VULCANIZATES' PROPERTIES

Karaseva J.S., Cherezova E.N., Khusainov A.D.

*Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: karaseva\_j@mail.ru*

Thermal antioxidant efficiency of the polyfunctional complex additives, consisting of the copolymer of dicyclopentadiene with the elemental sulfur and bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)polysulfide, has been investigated in the synthetic isoprene rubber in which they were put in various proportions. Their influence on rheometric and physical-mechanical properties of the synthetic isoprene rubber's vulcanizates has been examined. By using differential scanning calorimetry it was established that the additives are effective stabilizers for the synthetic isoprene rubber. The best antioxidant properties has the product, containing 20% bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)polysulfide and 80% copolymer of dicyclopentadiene with sulfur. The rheometric properties' investigation showed that the partial substitution of sulfur for the additive, containing 10% bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)polysulfide and 90% copolymer of dicyclopentadiene with sulfur, leads to the minimum and maximum torques' reduction. That indicates that the additive has additional plasticizer function. It is shown that the physical-mechanical properties of the vulcanizates depend on the amount of the included additive. The best properties before and after thermal aging have vulcanizates, containing 1,5 parts by weight of the complex additive and 1,25 parts by weight of sulfur.

**Keywords:** spatially hindered phenols, polysulfide oligomers, stabilizer, vulcanizing agent

При приготовлении резин на основе каучуков высокой непредельности следует учитывать, что они весьма подвержены термоокислительной деструкции. Для предотвращения старения каучуков и резин в настоящее время применяются антиоксиданты (АО) класса ароматических аминов и замещенных фенолов (ПЗФ) [2]. Все более значимую роль при стабилизации начинают играть смесевые и полифункциональные АО. К последним относятся сульфиды 2,6-диалкилзамещенных фенолов [3].

Не менее важной проблемой при переработке каучуков является создание эффективной системы вулканизации. Современ-

ные технологии предлагают использовать в качестве вулканизирующего агента полимерную и сополимерную серу (в частности, торговых марок «Manox» (США), «Krystex» (Германия)), которая повышает не только экологичность полимерных материалов, вследствие того, что она не вымывается, но и ряд их физико-механических характеристик [5].

Суммируя имеющиеся проблемы и развивающиеся тенденции, в ходе ранее проведенных исследований [4] разработана методология малоотходного однореакторного синтеза добавки многофункционального назначения для резин,

способной выполнять роль стабилизатора и вулканизующего агента. Разработанная добавка представляет собой композицию сополимера дициклопентадиена с серой (ДЦПД- $S_x$  ( $x = 2-4$ ) – потенциальный вулканизующий агент) и бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)полисульфида (ПЗФ- $S_y$  ( $y \approx 4$ ) – стабилизирующая составляющая). Способ получения предлагаемой комплексной добавки (ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$ ) позволяет варьировать степень сульфидности ( $x$ ) олигомера ДЦПД- $S_x$  и количество стабилизирующей фенольной компоненты ПЗФ- $S_y$  [6].

Данная работа посвящена изучению влияния состава синтезированной добавки

ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$  на эффективность действия в качестве стабилизатора для каучука СКИ-3 и резины на его основе, а также исследованию ее влияния на физико-механические свойства вулканизатов.

### Материалы и методы исследования

Для оценки влияния состава комплексной добавки ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$  на ее стабилизирующую способность проведен синтез с варьированием содержания ПЗФ- $S_y$  в составе ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$  от 10 до 30 % мас., а также отдельно получены олигомер ДЦПД- $S_x$  и бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)полисульфид ПЗФ- $S_y$  по методикам [6, 1]. Основные физико-химические характеристики синтезированных добавок приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условные обозначения и основные физико-химические характеристики синтезированных добавок

Условное обозначение	Количество, % мас.		*Общее содержание серы, мас. %.	*Содержание HS-групп, мас. %.
	ПЗФ-полисульфид	Сополимер ДЦПД с серой		
ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$	10	90	45,29	0,49
	20	80	43,52	0,57
	30	70	37,02	0,61
ДЦПД- $S_x$	–	100	49,28	0,90
ПЗФ- $S_y$	100	–	20,95	0

Примечание. \* Определение HS-групп и массовой доли общей серы в образце проводили по ГОСТ 12812–80.

Полученные комплексные добавки ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$  (см. табл. 1) были введены в СКИ-3 в количестве 1–1,5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Эффективность стабилизирующего действия оценена методом дифференциально-сканирующей калориметрии

(ДСК) на калориметре DSC1 фирмы «Toledo» по методике [7]. Критерием стабилизирующей способности добавок служило время до начала окисления ( $\tau_{\text{п}}$ ) каучука, определенное по кривым ДСК в изотермическом режиме при температуре  $130 \pm 1^\circ\text{C}$  (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость индукционного периода до начала окисления каучука СКИ-3 (атмосфера воздуха, изотермический режим,  $T = 130 \pm 1^\circ\text{C}$ ) от типа, состава и количества введенных добавок

Номер опыта	Состав (% мас.) добавки	Количество, мас.ч. на 100 мас.ч. СКИ-3			Время до начала окисления СКИ-3, мин
		Всего	Компоненты		
			ПЗФ- $S_y$	ДЦПД- $S_x$	
К	–	–	–	–	20
1	ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$ (90/10)	1,5	0,15	1,35	215
2	ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$ (80/20)	1,5	0,3	1,2	305
3	ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$ (70/30)	1,5	0,45	1,05	255
4	ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$ (70/30)	0,5	0,15	0,35	145
5	ДЦПД- $S_x$ /ПЗФ- $S_y$ (80/20)	1,0	0,2	0,8	240
6	ПЗФ- $S_y$	0,3	0,3	–	165
7	ДЦПД- $S_x$	1,2	–	1,2	165
8	Механическая смесь ДЦПД- $S_x$ + ПЗФ- $S_y$	1,5	0,3	1,2	250

Изучение вулканизующей способности синтезированных добавок проводили с помощью прибора «Reometr-100S» фирмы «Monsanto» при температуре  $151^\circ\text{C}$  (ГОСТ 12535-84) в резиновых смесях на основе каучука СКИ-3, используемых в производстве напорных рукавов (мас.ч.): СКИ-3 – 100; диафен ФП – 2; оксид цинка – 3; НПС (ОАО «Нижнекамскнефтехим») – 3; парафин – 2; стеариновая кислота – 1; технический углерод П-803 – 50; технический

углерод П-324 – 30; масло ПН-6 – 6; сульфенамид Ц – 1,5; ДФГ – 1; сера (добавка) – 1–2 (0–2). Смешение ингредиентов проводили на стандартном смешительном оборудовании в пластикордере «Brabender» в две стадии при температуре  $70^\circ\text{C}$  с общим временем 7 мин. Из полученных реограмм определяли параметры, позволяющие оценить вулканизационные свойства смесей: минимальный ( $M_{\text{мин}}$ ) и максимальный ( $M_{\text{макс}}$ ) крутящий момент, время начала вулка-

низации ( $t_s$ ), модуль вулканизации ( $\Delta M$ ), крутящий момент на оптимальной точке вулканизации ( $M_{90}$ ), время достижения оптимума вулканизации ( $t_{90}$ ) и показатель скорости вулканизации ( $V_c$ ) (табл. 3). Вулканизирующую систему, состоящую из элемент-

ной серы и ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$ , вводили в резиновую смесь на 2-й стадии смешения.

Вулканизирующая группа хорошо совмещается в полимерной матрице и признаков выцветания не проявляется.

Таблица 3

Вулканизационные характеристики резиновых смесей с различным содержанием вулканизирующей системы

№ п/п	Вулканизирующая группа	Мас.ч.	$M_{min}$ , Н·м	$t_s$ , мин	$M_{max}$ , Н·м	$\Delta M$ , Н·м	$M_{90}$ , Н·м	$t_{c(90)}$ , мин	$V_c$ , %/мин
К	Сера	2,0	39	0,6	90	51	84,9	2,8	45,5
	ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$	0							
1	Сера	1,0	27	0,9	69	42	64,8	8	14,1
	ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$	2,0							
2	Сера	1,25	35	0,7	73	38	69,2	4,8	24,4
	ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$	1,5							
3	Сера	1,5	35,5	0,6	79	43,5	74,7	4,2	27,8
	ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$	1,0							
4	Сера	1,75	35	0,5	75	40	71	3,8	30,3
	ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$	0,5							

Вулканизацию резиновых смесей проводили с учетом времени достижения оптимума вулканизации при температуре 151 °С по ГОСТ 269–66.

Физико-механические испытания вулканизатов проведены в соответствии с ГОСТ 269–66.

### Результаты исследования и их обсуждение

В целом синтезированные добавки ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  проявляют высокую эффективность при термоокислении каучука СКИ-3.

Согласно экспериментальным данным, с увеличением количества ПЗФ- $S_y$  – составляющей в составе добавки ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  в пределах (90/10) до ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  (80/20) индукционный период до начала окисления каучука СКИ-3 возрастает (опыт 2, табл. 2), снижаясь при дальнейшем увеличении количества ПЗФ- $S_y$ . По-видимому, это связано с различием степени полимеризации образующихся продуктов, о чем свидетельствует изменение вязкости целевого продукта.

Механические смеси аналогичных составов (опыт 8, табл. 2) проявляют более низкую стабилизирующую способность. Увеличение количества ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  в каучуке СКИ-3 сопровождается возрастанием времени до начала окисления СКИ-3 (опыт 3, 4 и 2, 5, табл. 2).

При определении реометрических характеристик анализа использован состав ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  = 90/10. Выявлено, с увеличением количества сополимеров ДЦПД- $S_4$  в составе резиновых смесей период до начала вулканизации  $t_s$  изменяется незначительно по сравнению с контроль-

ным образцом (табл. 3). При этом введение ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  приводит к снижению скорости вулканизации ( $V_c$ ). По-видимому, это связано с тем, что молекулы ПЗФ- $S_y$  в данных условиях могут являться ловушками алкильных радикалов. Значения крутящего момента на оптимальной точке вулканизации ( $M_{90}$ ) в присутствии ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  несколько ниже значений контрольной смеси.

Результаты физико-механических испытаний вулканизатов представлены на рис. 1, 2.

Выявлено, что условная прочность ( $f_p$ ), относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру (В) вулканизатов ( $\epsilon_p$ ) увеличивается максимально в случае замены 30% серы на ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  (ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  1,5 мас.ч. и 1,25 мас.ч. серы) с учетом того, чтобы общее количество серы сохранялось на уровне 2 мас.ч. (см. рис. 1).

Далее резиновые смеси подвергнуты термическому старению при температуре 100 °С в течение 72 часов в термощкафу.

Как свидетельствуют экспериментальные данные (см. рис. 2), синтезированная добавка не оказывает существенного влияния на стабильность параметра условной прочности резин при старении по сравнению с контрольным образцом ( $k_{pr}$ ). Коэффициент старения по величине сопротивления раздиру резиновых смесей ( $k_B$ ), содержащих в своем составе 1,0–1,5 мас.ч. серы и 2,0–1,0 мас.ч. ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  также обеспечивает сохранение данного параметра на уровне контроля, при дальнейшем увеличении количества ДЦПД- $S_4$ /ПЗФ- $S_y$  происходит возрастание  $k_B$ .

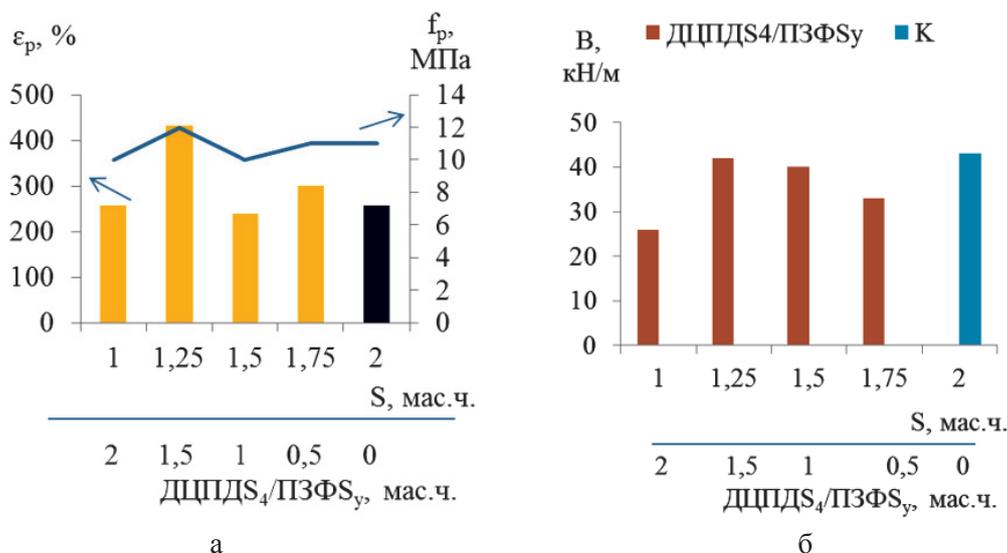


Рис. 1. Влияние соотношения дозировки серы и синтезированной добавки ДЦПДС<sub>4</sub>/ПЗФС<sub>y</sub> на условную прочность и относительное удлинение при разрыве (а) и на параметр сопротивление раздиру (б) резины

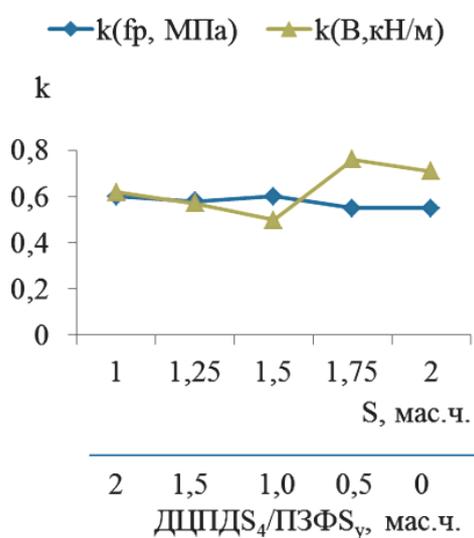


Рис. 2. Влияние ДЦПДС<sub>4</sub>/ПЗФС<sub>y</sub> на коэффициенты старения резины (100 °С в течение 72 часов)

Таким образом, наилучшими показателями после старения по сравнению с контрольным образцом обладают вулканизаты, содержащие 1,5 мас.ч. ДЦПДС<sub>4</sub>/ПЗФС<sub>y</sub> и 1,25 мас.ч. серы.

### Выводы

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии установлено, что комплексные добавки, состоящие из сополимера дициклопентадиена и серы и бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)полисульфида, являются эффективными стабилизаторами для каучука СКИ-3.

Введение комплексных добавок в состав резиновых смесей приводит к снижению минимального и максимального крутящих моментов по сравнению с контрольным образцом в пределах 20 Н·м.

Показано, что условная прочность при разрыве, относительное удлинение, сопротивление раздиру резины зависят от количества введенной комплексной добавки ДЦПДС<sub>4</sub>/ПЗФС<sub>y</sub>: наилучшими показателями до и после термического старения при температуре 100 °С в течение 72 часов обладают вулканизаты, содержащие 1,5 мас.ч. сополимера дициклопентадиена и серы и бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)полисульфида и 1,25 мас.ч. серы.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, ГК № 14.740.11.0383.

### Список литературы

1. Башкатова Т.В., Бухаров С.В., Черезова Е.Н. Регулирование степени сульфидности диалкиламещенных фенолсульфидов и влияние ее на антиокислительную эффективность действия в полимерах // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: сборник тезисов докладов 11 международной конференции студентов и аспирантов. – Казань, 2005. – С. 159.
2. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. – М.: Мир, 1988. – 446 с.
3. Карасева Ю.С., Асафьева Д.С., Черезова Е.Н. Олигомерная добавка полифункционального назначения для резин как путь повышения экологичности изделий // Камские чтения: тез. докл. I межрегиональной научно-практической конференции. – Набережные Челны, 2009. – С. 187–189.

4. Карасева Ю.С., Черезова Е.Н. Двухкомпонентная добавка полифункционального назначения на базе элементной серы // Тинчуринские чтения: тез. докл. IV-й международной молодежной научной конференции. – Казань, 2009. – С. 84–85.

5. Охотина Н.А. Сырье и материалы для резиновой промышленности: учеб. пособие. – Казань: КГТУ, 2005. – 117 с.

6. Рылова М.В. Сополимеры ДЦПД и элементной серы с пониженной сульфидностью: механизм образования, строение и возможные области применения: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 2004. – 18 с.

7. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика. – М.: Химия, 1990. – 256 с.

### References

1. Bashkatova T.V., Buharov S.V., Cherezova E.N. *Sbornik tezisov dokladov 11 mezhdunarodnoj konferencii studentov i aspirantov «Sintez, issledovanie svojstv, modifikacija i pererabotka vysokomolekuljarnyh soedinenij»* (Abstracts of the 11 International Conference of undergraduate and graduate students «Synthesis and study of the properties, modification and high-molecular products' processing»). Kazan, 2005, pp. 159

2. Grassi N., Skott Dzh. *Destrucija i stabilizacija polimerov* (Destruction and Stabilization of Polymers). Moscow, 1988, 446 p.

3. Karaseva J.S., Asafeva D.S., Cherezova E.N. *Tez. dokl. I mezhtse regional'noj nauchno-prakticheskoj konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchenyh «Kamskie chtenija»* (Abstracts of the 1<sup>st</sup> Interregional scientific-practical Conference of undergraduate and graduate students and young scientists «Kama Reading»). Naberezhnye Chelny, 2009, pp. 187–189.

4. Karaseva J.S., Cherezova E.N. *Tez. dokl. IV-j mezhdunarodnoj molodezhnoj nauchnoj konferencii «Tinchurinskie chtenija»* (Abstracts of the 4-th youth Conference «Tinchurin's Reading»). Kazan, 2009, pp. 84–85.

5. Ohotina N.A. *Syr'e i materialy dlja rezinovoj promyshlennosti: uchebnoe posobie* (Raw materials for rubber industry: tutorial). Kazan, 2005. 117 p.

6. Rylova M.V. *Sopolimery DCPD i jelementnoj sery s ponizhennoj sul'fidnost'ju: mehanizm obrazovanija, stroenie i vozmozhnye oblasti primenenija* (Copolymers of DCPD and elemental sulfur with low sulfide: the mechanism of formation, structure and possible applications). Kazan, 2004, 18 p.

7. Hemminger V., Hene G. *Kalorimetrija. Teorija i praktika* (Calorimetry. Theory and Practice). Moscow, 1990, 256 p.

### Рецензенты:

Бурилов А.Р., д.х.н., профессор, зав. лабораторией элементоорганического синтеза, Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова» Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань.

Готлиб Е.М., д.т.н., профессор, технический директор ООО «Опытно-промышленное предприятие центра по разработке эластомеров», г. Казань.

Работа поступила в редакцию 05.03.2012.