УДК 542.424:54.062

Д. Н. Земский, В. К. Мингазова, А. А. Александров, А. В. Косточко

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ДИВИНИЛСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

Ключевые слова: ароматические аминоспирты, бутадин-стирольный каучук, термоокислительное старение.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрией исследовано влияние различных оксипропилированных ароматических аминов на термоокислительную деструкцию дивинилстирольного каучука ДСТ-30. Методом ИК-спектроскопии определено влияние аминного стабилизатора на структуру термоэластопласта.

Keywords: aromatic amino alcohols, butadiene-styrene rubber, thermooxidizing aging.

The DSC method was used to study the effect of different aromatic aminoalcohols on the thermal-oxidative aging of the butadiene-styrene rubber. The method of IR spectroscopy shows the influence of the amine stabilizer on the structure of the thermoplastic elastomer.

Дивинилстирольный термоэластопласт ДСТ-30 применяется в производстве пластмассовых изделий, а также в спецхимии в качестве горюче-связующего материала энергоемких систем, поскольку обладает высокой технологичностью и высокими термическими свойствами - температура деструкции ДСТ-30 лежи выше 200°С. Однако температурная область применения ограничивается окислительным процессом, который начинает развиваться уже при температуре 140°С. Механизм термоокислительной деструкции ДСТ-30 изучен, описан в ряде работ [1, 2] и подобрана комплексная система ингибирования [3] для рецептурного построения энергоемких композиций. Тем не менее, ингибирование термоокислительного процесса ДСТ-30 с помощью новых, экономически доступных стабилизаторов остается интересным и нужным направлением и позволит расширить область его применения.

В настоящее время во многих областях химического производства нашли широкое применение ароматические аминоспирты, которые способны за счет своих уникальных свойств увеличивать стойкость резиновых изделий при воздействии высоких температур, окислителей, динамических нагрузок, а также повышать их адгезионные свойства к различным поверхностям [4, 5].

Исследование структуры и свойств оксипропилированных ароматических аминов [6-9] показало, что они проявляют себя как антиоксиданты термоокислительной деструкции резиновых смесей.

В работе оценивалась способность ароматических аминоспиртов воздействовать на термоокислительный процесс деструкции термоэластопласта ДСТ-30.

В качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции ДСТ-30 нами рассмотрен ряд ароматических аминоспиртов: монооксипропилированный анилин (МОПА); полиоксипропилированный анилин средней степени оксипропилирования 10 (МОПА-10 ОП); полиоксипропилированный анилин средней степени оксипропилирования 16 (МОПА-16 ОП); оксипропилированный толундин (МОПТ); полиоксипропилированный толундин средней степени оксипропилирования 10 (МОПТ-10 ОП).

Стабилизаторы вводились в растворенный в легколетучем растворителе каучук в количестве не более 2% масс. Термический анализ полученных пленок проводился на анализаторе DSC823^e фирмы Mettler Toledo. Пленки ДСТ-30 нагревались от комнатной температуры до 350°С со скоростью 10С/мин в воздушной среде.

Сравнивались значения температур начала интенсивного термоокисления пленок ДСТ-30 ($T_{инт}^{ок}$) и температуры максимума пика термоокислительной реакции ($T_{max}^{ок}$) (табл. 1).

Таблица 1 – Показатели термоокислительной деструкции пленок

№ п/п	Пленка	$T_{инт}^{ок}$, °С	$T_{max}^{ок}$, °С
1	ДСТ-30	183,43	200,74
2	ДСТ-30/МОПА	201,19	223,22
3	ДСТ-30/МОПТ	200,63	211,14
4	ДСТ-30/(МОПА-16 ОП)	187,70	199,10
5	ДСТ-30/(МОПА-10 ОП)	189,59	209,02
6	ДСТ-30/(МОПТ-10 ОП)	191,59	208,02

Из полученных данных видно, что пленки, содержащие оксипропилированные ароматические амины, имеют чуть более высокие значения температур $T_{инт}^{ок}$ и $T_{max}^{ок}$. Наибольшее смещение наблюдается у пленок, содержащих стабилизаторы МОПА и МОПТ: $T_{инт}^{ок}$ увеличилось на 9,68% и 9,37%; $T_{max}^{ок}$ на 11,19% и 5,1% соответственно.

Установлено [2], что дивинильная составляющая в каучуке более реакционно-

способная, чем стирольная. Проведенный ранее ИК-анализ пленок ДСТ-30 показал, что на первых стадиях окисления уменьшается интенсивность полос, отнесенных к колебаниям групп CH=CH, а полосы, связанные с деформационными колебаниями C=C связей в бензольном кольце практически остаются неизменными. Термическое окисление ДСТ-30 кислородом воздуха приводит к появлению карбоксильной (-OH) и альдегидной (C=O) групп, разрыву CH=CH связей [4].

Для первоначальной оценки влияния аминного стабилизатора на структуру ДСТ-30 методом ИК-спектроскопии, была выбрана пленка ДСТ-30, содержащая монооксипропилированный анилин (МОПА).

Согласно полученным ИК-спектрам, поглощение в области 3000-2800 $см^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями связи C-H (рисунок). Поглощение проявляется в виде сложной полосы с пиками при 2962 и 2872 $см^{-1}$, принадлежащим колебаниям метильной группы (антисимметричные – ν_{as} и симметричные - ν_s), и при 2926 и 2853 $см^{-1}$, относящимися к валентным колебаниям метиленовой группы (ν_{as} и ν_s) [10].

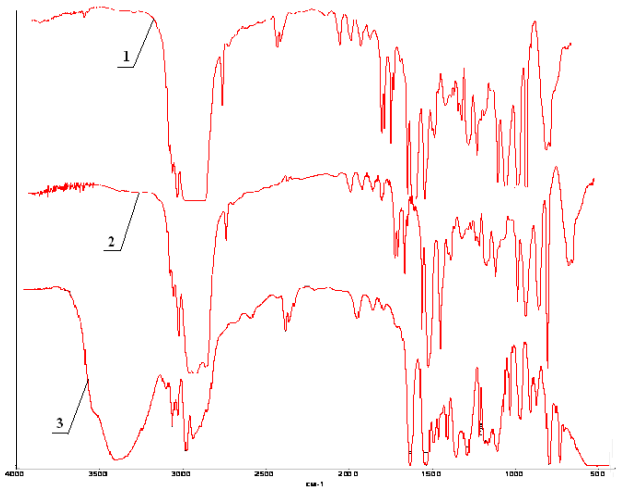


Рис. 1 – ИК-спектры пленок: 1 – ДСТ-30; 2 – ДСТ-30/МОПА; 3 – МОПА

Из полученных ИК-спектров исследуемых образцов видно, что в пленке ДСТ-30 эта область (3000-2800 $см^{-1}$) сливается в сплошную полосу. При добавлении МОПА в ДСТ-30 эта полоса расщепляется, и появляются полосы, характерные для антисимметричных колебаний метильной и метиленовой групп (~2920 и 2960 $см^{-1}$), которые отчетливо наблюдаются в ИК-спектре пленки, содержащей аминный стабилизатор.

Интересной представляется полоса при 2360 $см^{-1}$, отвечающая за соль амина [11]. В образце МОПА эта полоса, по-видимому, возникает за счет внутримолекулярного взаимодействия аминогруппы с гидроксильной группой. В пленке ДСТ-30 с МОПА эта полоса исчезает, из чего следует предположить, что возможность такого взаимодействия исчезает.

В ИК-спектре образца МОПА наблюдается широкая полоса поглощения при ~3395 $см^{-1}$, отвечающая за внутри- и межмолекулярные водородные связи гидроксильных групп [11]. В смеси этой полосы не наблюдается.

В ИК-спектре пленке ДСТ-30/МОПА, по сравнению с исходным ДСТ-30, изменяется интенсивность полос поглощения при ~1640-1670 $см^{-1}$, отвечающие за двойные связи.

Таким образом, в ИК-спектрах пленки смеси ДСТ-30 и МОПА, по сравнению с исходными веществами, не наблюдаются существенных изменений, кроме исчезновения полосы, отвечающей за внутри- и межмолекулярные водородные связи гидроксильных групп, а также изменение интенсивности полосы поглощения при ~1640-1670 $см^{-1}$, отвечающей за двойные связи CH=CH в ДСТ-30.

Присутствие стабилизатора МОПА в термоэластопласте ДСТ-30 приводит к перераспределению водородных связей в стабилизаторе МОПА и изменению активности (реакционной способности) в винильной составляющей каучука, что, возможно, и приводит к сдвигу температур термоокислительной деструкции ДСТ-30.

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения ароматических аминоспиртов в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции дивинил-стирольного каучука.

Литература

1. Термоэластопласты под ред. Моисеева В. В. / М.: Химия. – 1985. С. 182
2. Маклакова, Л. Н. Термоокислительная деструкция дивинилстирольного термоэластопласта ДСТ-30 / Л. Н. Маклакова, И. З. Ибрагимов, А. Н. Болдин, Ю. М. Филиппов // Межвуз. сб. науч. тр. – Казань, 1985. – С. 37-40.
3. Косточко, А. В. Специальные полимеры и композиции. Избранные статьи / А. В. Косточко // Казань: изд-во «Матбугат йорты». – 1999. – 224 с.
4. Кузьминский, А. С. Окисление каучуков и резин / А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев // Москва, 1957. – с. 318.
5. Кузьминский, А. С. Химические превращения эластомеров / А. С. Кузьминский, В. В. Сидоров // 1984.
6. Яруллина, Г. Р. Структура монооксипропилированного анилина / Г. Р. Яруллина, Д. Н. Земский // Вестник Казанского технологического университета. – Т. 14. – № 11, 2011. – С. 146-148.
7. Дорофеева, Ю. Н. Особенности синтеза стабилизирующих систем / Ю. Н. Дорофеева, Д. Н. Земский // Вестник Казанского технологического университета. – Т. 12. - № 3., 2009. – С. 52-56.
8. Дорофеева, Ю. Н. Влияние состава олигомерных аминных стабилизаторов на термоокислительное старение вулканизатов / Ю. Н. Дорофеева, Д. Н. Земский // Каучук и резина. - № 3, 2009. – С. 12-13.
9. Ионова, Н. И. Влияние особенностей структуры оксипропилированных ароматических аминов на физико-механические свойства резиновых смесей. Сообщение 2 / Н. И. Ионова, Д. Н. Земский, Ю. Н.

Дорофеева [и др.] // Каучук и резина. - № 1, 2011. – С. 9-12.
10. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин; КГТУ. Казань, 2002. 604 с.
11. ИК спектры основных классов органических соединений. Табличные данные / Тарасевич Б. Н. Москва. 2009.

© **Д. Н. Земский** – канд. хим. наук, зав. каф. химической технологии органических веществ НХТИ КНИТУ, htvms@kstu.ru; **В. К. Мингазова** – канд. техн. наук, науч. сотр. каф. ХТВМС КНИТУ, venera-m@inbox.ru; **А. А. Александров** – аспирант каф. ХТВМС КНИТУ, htvms@kstu.ru; **А. В. Косточко** – д-р техн. наук, профессор, зав. каф. ХТВМС КНИТУ, htvms@kstu.ru.

© **D. Zemsky** – associate professor, NHTI KNRTU, htvms@kstu.ru; **V. Mingazova** – associate professor, KNRTU, venera-m@inbox.ru; **A. Aleksandrov** – graduate stud., KNRTU, htvms@kstu.ru; **A. Kostochko** – Prof., KNRTU, htvms@kstu.ru.