

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АНТИОЗОНАНТОВ
В ИЗОЛЯЦИОННЫХ РЕЗИНАХ

Н. Р. ГОНЧАР, К. М. КЕВРОЛЕВА, М. Н. ТРЕСКИНА

(Представлена объединенным научным семинаром кафедры электронизолационной
и кабельной техники)

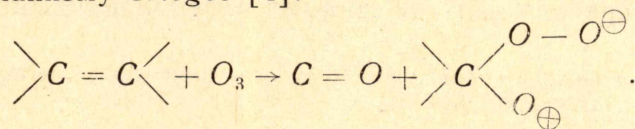
Одним из эффективных методов стабилизации, защищающих резиновые изделия от озонного растрескивания, является ингибирование химического взаимодействия озона с полимерами путем введения в состав резиновых смесей специфических химических соединений — антиозонантов.

Имеющиеся в литературе предположительные наиболее вероятные механизмы защитного действия антиозонантов пока недостаточно полно и точно освещают истинный характер защитного действия [1]. Некоторые авторы [2] считают, что цепь молекулы каучука под действием озона разрывается или расщепляется, а антиозонанты способствуют восстановлению цепи — при отсутствии последних образуются трещины. Кроме того, существует мнение, что антиозонанты обеспечивают дополнительную защиту, вступая в реакцию с озоном и образуя защитную пленку на поверхности резины. Это объясняется тем, что озон быстрее реагирует с антиозонантом, чем с полимером. Поэтому защитные качества антиозонанта тем выше, чем больше реакционная способность его к озону и чем больше молекул его выцветает на поверхности резины [3].

По мнению других авторов [4], механизм действия антиозонантов, по-видимому, не сводится к простому захвату озона. Подтверждением этого является хотя бы тот факт, что продукт реакции ацетона с дифениламином не является лучшим антиозонантом, хотя вулканизаты, содержащие его (табл. 1), поглощают озона значительно больше, чем вулканизаты, содержащие общепризнанные антиозонанты.

Результаты исследования показывают, что никакой корреляции между поглощением озона и озоностойкостью не существует.

Тот факт, что количество озона, поглощенного недеформированными образцами, мало зависит от присутствия антиозонантов, а при деформации растяжения на 6% оно заметно больше для образцов, содержащих антиозонанты, позволяет полагать, что действие антиозонантов также, по-видимому, не сводится к образованию защитной пленки в результате реакции озона с антиозонантом. Возможно, антиозонанты реагируют с двухзарядным ионом, образующимся при реакции распада олефина по механизму *Criegee* [4]:



Возможность такой реакции показана в работе [5].

Эффект, достигаемый при введении в резины антиозонантов зависит от их структуры. Так, производные N , N' - n -фенилендиамин сдвигают область максимального растрескивания в сторону больших деформаций, одновременно уменьшая абсолютное значение максимума рас-

Т а б л и ц а 1

Результаты исследования поглощения озона и роста надреза в резинах из натурального каучука, содержащих различные защитные вещества

№ п. п.	Защитное вещество	Количество озона, мг		Увеличение длины надреза через	
		введено	поглощено	2 минуты	4 минуты
1	Отсутствует	50,0	24,5	19	Разрыв
2	Фенил-2-нафтиламин	50,0	37,0	13	24,5
3	Продукт реакции ацетона и дифениламина	53,4	52,5	12,5	25
4	N -фенил - N' - изопропил- n -фенилендиамин	51,9	39,9	13	27

трескивания. Антиозонаты группы 6-алкокси-2,2,4-триметилдигидрохинолина не влияют на положение области максимального растрескивания, но при всех удлинениях уменьшают степень растрескивания по сравнению с незащищенным образцом.

Как известно [6], наиболее эффективными из применяемых в настоящее время антиозонантов являются производные N , N' - n -фенилендиамин и 6-алкокси-2,2,4-триметилдигидрахинолины.

В работе [7] исследована защитная способность антиозонантов этих 2-х групп при статических, динамических и чередующихся статическо-динамических деформациях. Получены интересные данные, которые приведены в табл. 2.

Проведенными в ТомНИИКП исследованиями установлена определенная закономерность в активности антиозонантов по отношению к изоляционным резинам на основе различных каучуков.

Из рис. 1*) видно, что N -изобутил- n -аминофенол в резине на основе НК+СКД проявляет наибольшую активность и уже введение 3-х весовых частей его является достаточно эффективным. В резине на основе НК+СКМС — 10РПД указанный антиозонант проявляет свою эффективность в количестве 5 весовых частей. И менее всего активность N -изобутил- n -аминофенола проявляется в резине на основе НК+СКБ-рД (серийная резина ТСШ-35А). Аналогичные результаты получены и с другими антиозонантами.

С другой стороны, в одной и той же резине эффективность различных антиозонантов проявляется по-разному. Приведенная на рис. 2 зависимость озоностойкости изоляционной резины ТСШМ-40 на основе НК+СКМС-10РПД от количества различных антиозонантов показывает, что наиболее эффективными антиозонантами проявили себя N -изопропил- N' -фенил- n -фенилендиамин (Сантофлекс IP) и N - N -октил- n -аминофенол, в то время как N , N' -диамил- n -фенилендиамин и N -изобутил-

*) На всех рисунках по горизонтальной оси приведены весовые части антиозонантов на 100 весовых частей каучука.

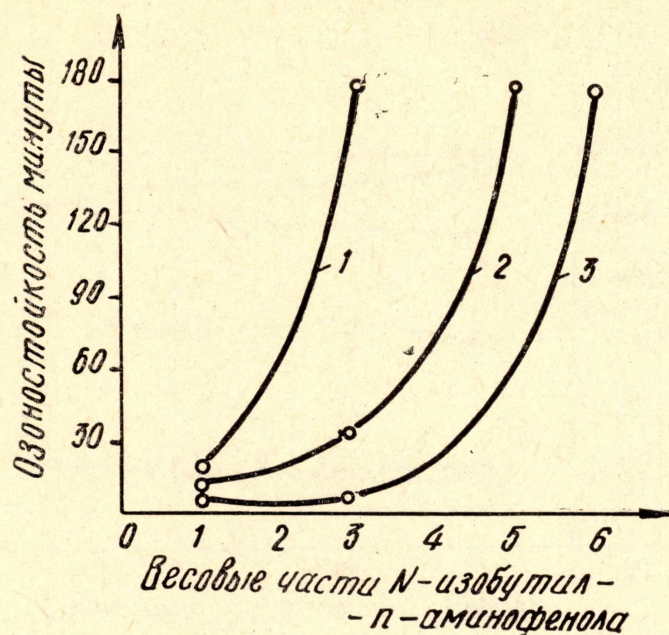


Рис. 1. Зависимость озоностойкости резин на основе различных каучуков от дозировки *N*-изобутил-*p*-аминофенола.

1 — НК + СКД в соотношении 1:1; 2 — НК + СКМС-10РПД в соотношении 1:1; 3 — НК + СКБ-рД (серийная резина ТСШ-35 А)

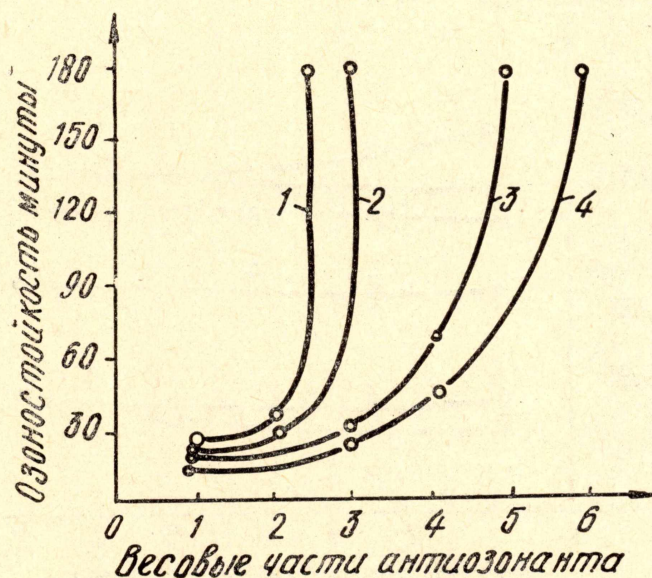


Рис. 2. Зависимость озоностойкости резины на основе НК + СКМС-10 РПД от дозировки различных антиозонантов.

1 — *N* - изопропил - *N'* - фенил-*p*-фенилендиамин; (сантофлекс 1Р); 2 - *N* - *N*-октил-*p*-аминофенол; 3 - *N*, *N'*-диамил-*p*-фенилендиамин; 4 - *N*-изобутил-*p*-аминофенол

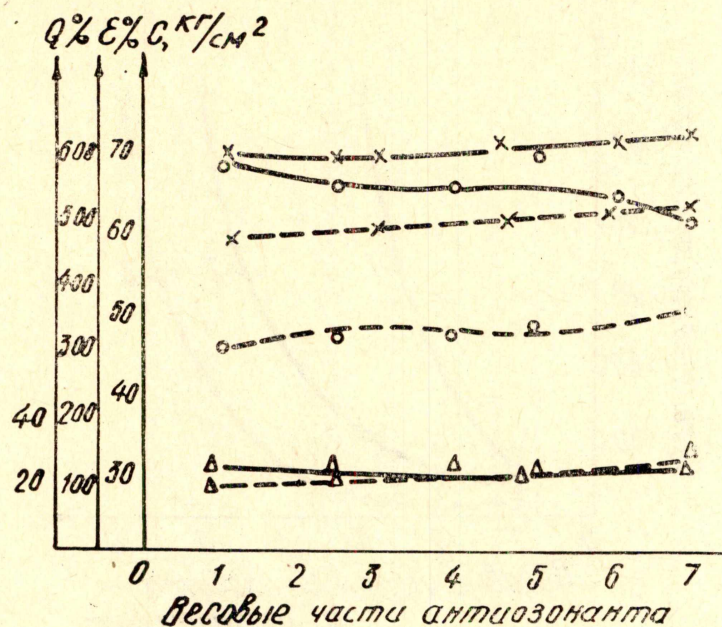


Рис. 3. Зависимость физико-механических характеристик резины от дозировки *N*-изопропил-*N'*-фенил-*p*-фенилендиамина:

○—○ — прочность при разрыве, σ ; ×—× — относительное удлинение, ϵ ; Δ — Δ остаточное удлинение, Q ; — до старения; — после старения в термостате в течение 4-х суток при температуре 120°C

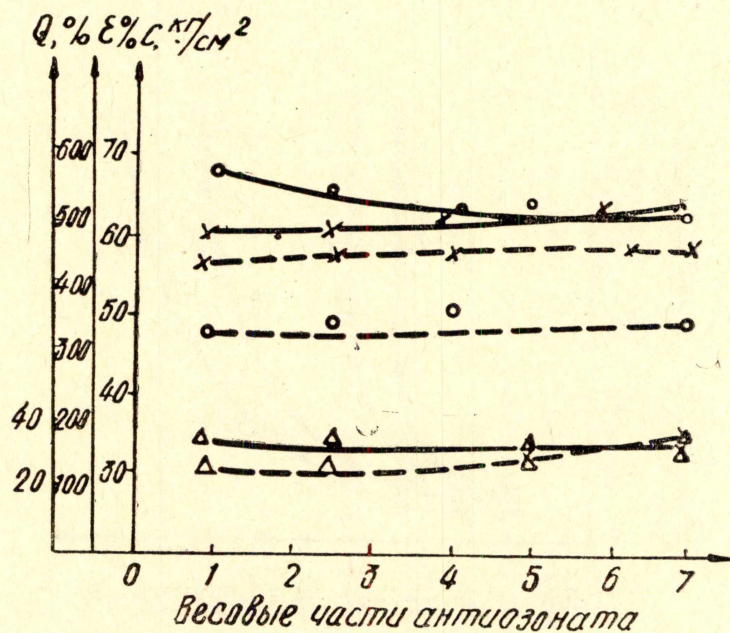


Рис. 4. Зависимость физико-механических характеристик резины от дозировки 6-этокси-2, 2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина:

○—○ — прочность при разрыве, σ ; ×—× — относительное удлинение, ϵ ; Δ — Δ остаточное удлинение, Q ; — до старения; — после старения в термостате в течение 4-х суток при температуре 120°C

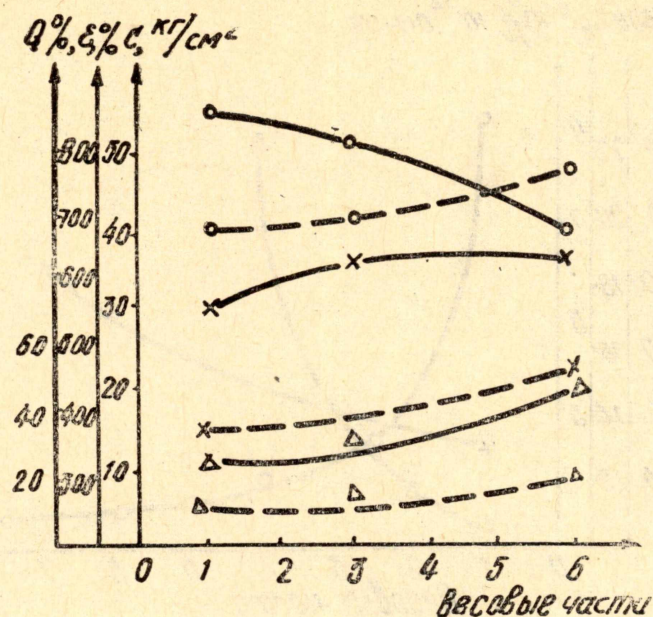


Рис. 5. Зависимость физико-механических характеристик резины от дозировки *N*-*n*-октил-*n*-аминофенола:
 ○—○ прочность при разрыве, δ ; ×—× относительное удлинение, ε ; △—△ остаточное удлинение, Q ; — до старения; - - - после старения в термостате в течение 4-х суток при температуре 120°C

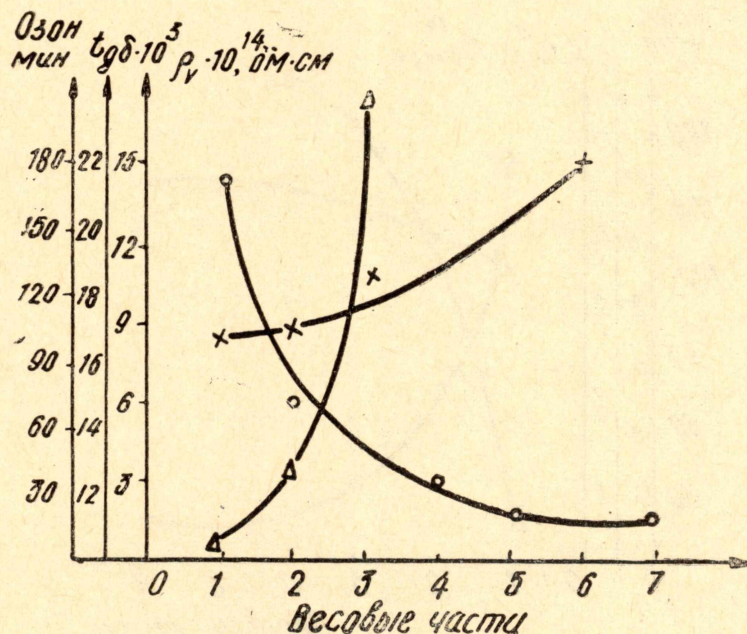


Рис. 6. Зависимость диэлектрических характеристик и озоностойкости резины от дозировки: *N*-изопропил-*N'*-фенил-*p*-фенилендиамина; ○—○ ρ_v , Ом·см; ×—× $\text{tg } \delta$; △—△ озоностойкость при концентрации озона 0,015% объемных, минуты

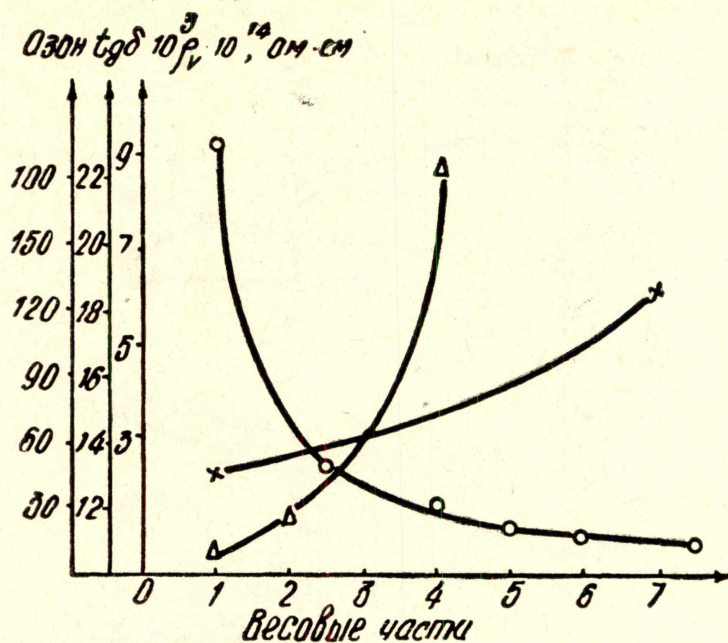


Рис. 7. Зависимость диэлектрических характеристик и озоностойкости резины от дозировки: 6-этокси-2, 2,4-триметил-1, 2-дигидрохинолина; $\bigcirc$ — $\bigcirc$ ρ_v ом.см; $\times$ — $\times$ $\text{tg } \delta$; $\triangle$ — $\triangle$ озоностойкость при концентрации озона 0,015% объемных, минуты

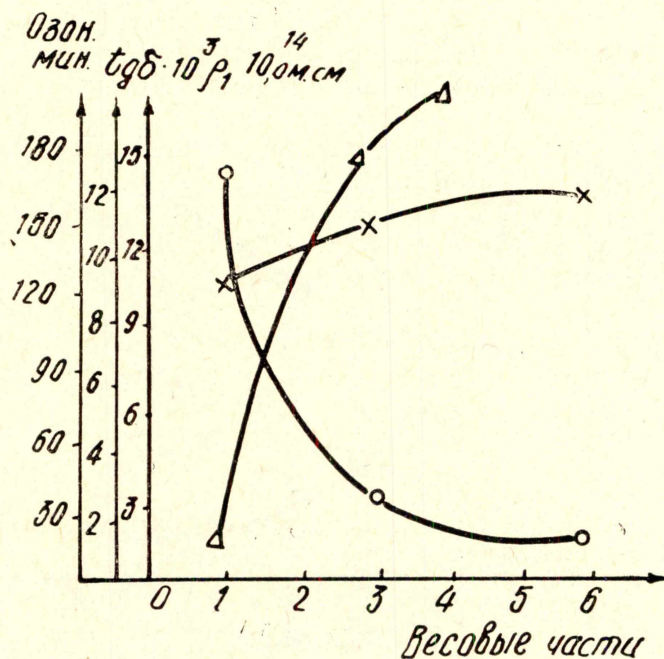


Рис. 8. Зависимость диэлектрических характеристик и озоностойкости резины от дозировки N-н-октил-п-аминофенола: $\bigcirc$ — $\bigcirc$ ρ_v ом. см; $\times$ — $\times$ $\text{tg } \delta$; $\triangle$ — $\triangle$ озоностойкость при концентрации озона 0,015% объемных, минуты

n-аминофенол необходимо вводить в резиновую смесь в большом количестве.

Таблица 2

Активность защитных соединений в качестве антиозонантов в резине из бутадиен-стирольного каучука при разных видах деформации

№ п.п.	Защитное соединение	Вид деформации		
		статическая	динамическая	переменная
1	П-фенилендиамин:			
1	<i>N</i> , <i>N'</i> -ди-(1 метил-пропил) —	160	65	140
2	<i>N</i> , <i>N'</i> -ди-2-октил—	120	50	60
3	<i>N</i> , <i>N'</i> -ди-3 (5-метилгептил) —	120	50	60
4	<i>N</i> , <i>N'</i> -диметил- <i>N</i> , <i>N'</i> -(1-метил-пропил) —	90	65	60
5	<i>N</i> , <i>N'</i> -ди-(1,4-диметил-амил) —	130	60	70
6	<i>N</i> -циклогексил- <i>N'</i> -фенил —	50	65	60
7	<i>N</i> -изопропил- <i>N'</i> -фенил- (сантофлекс <i>IP</i>)	100	100	100
8	<i>N</i> -изопропил- <i>N'</i> - <i>n</i> -толил —	105	95	100
9	Смешанный диарил	50	50	60
10	6-ЭТОКСИ-2, 2, 4-триметил-1,2-дигидрохинолин (Сантофлекс <i>AW</i>)	50	60	60

Результаты исследования влияния антиозонантов различных групп на физико-механические и диэлектрические свойства изоляционной резины ТСШМ-40 на основе НК+СКМС-10РПД приведены на рис. 3—8.

Из анализа данных следует, что с увеличением количества антиозонантов в резиновых смесях наблюдается некоторое снижение прочности вулканизатов и увеличение относительного удлинения, однако эти изменения незначительны.

Общей закономерностью, на которую необходимо обратить внимание, является ухудшение диэлектрических свойств резины с увеличением количества антиозонанта. При этом отмечено, что 6-этоксис-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (Сантофлекс *AW*) в большей степени снижает удельное объемное сопротивление, чем *N*-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамин (Сантофлекс *IP*) и *N*-Н-октил-*n*-аминофенол.

Таким образом, использование антиозонантов является перспективным, так как позволяет получить озоностойкие изоляционные резины на основе неозоностойких диэлектрических каучуков.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Отопкова и др.. Синтез и исследование эффективности стабилизаторов для полимерных материалов. Воронеж, 1964.
2. Chemical Engineering, **69**, № 23, 1962, p. 86.
3. Химия и технология полимеров, № 11, 1960.
4. Mc. Cool John C., Rubb. Chem. Technol., **37**, № 3, p. 583—605, 1964.
5. Lorenz O., Park C. R., Rubb. Chem Technol., **36**, p. 194, 1963.
6. Dibbo A., Gummi—Asbest—Kunststoffe, **18**, № 2, 1965.
7. Dibbo A., Transaction and Procceding IRI, 40/11, № 5, 1964.