

VPLIV OHRANJEVAL NA LASTNOSTI GUME IZ NARAVNEGA KAVČUKA

INFLUENCE OF ANTIDEGRADANTS ON NATURAL RUBBER TYRE PROPERTIES

JANA ROBEŽNIK¹, T. MARINOVIĆ¹, A. ŠEBENIK²

¹SAVA Kranj, Razvojno tehnološki inštitut, Škofjeloška 6, 4000 Kranj
²Univerza v Ljubljani, Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) smo proučevali vpliv nekaterih aminskih ohranjeval na upočasnitev oksidativnega staranja vulkanizatov iz naravnega kavčuka. Entalpije oksidacij in ekstrapolirane temperature začetkov oksidacije smo primerjali z rezultati meritev nekaterih fizikalnih lastnosti vulkanizatov, ki smo jih starali v vročem zraku.

Ključne besede: naravni kavčuk, oksidativno staranje, aminska ohranjevala, DSC

The influence of some amine antidegradants in natural rubber vulcanizates on oxidative aging has been determined by differential scanning calorimetry (DSC). We compared the enthalpy of oxidation and extrapolated oxidation temperature with results of some physical tests of vulcanizates aged in hot air oven.

Key words: natural rubber, oxidative ageing, amine antidegradants, DSC

1 UVOD

Eden od glavnih povzročiteljev staranja gumenih izdelkov, do katerega lahko pride med njihovo uporabo ali skladiščenjem in predelavo, je atmosferski kisik. Oksidativno staranje vulkanizatov na osnovi nenasičenih polimerov, kot je npr. naravni kavčuk (NR), poteka po verižno-radikalnem avtooksidativnem mehanizmu¹. Proces povzroča cepljenje polimernih verig, zaradi česar se poslabšajo fizikalne lastnosti gumenega izdelka.

Da bi upočasnili staranje gumenih izdelkov in s tem podaljšali dobo njihove uporabe, se v kavčukove zmesi dodaja ohranjevala. Učinkovitost ohranjeval je odvisna predvsem od njihove kemijske strukture, nanjo pa vplivajo še hlapnost, stopnja difuzije, stranske reakcije ter narava in količina drugih sestavin kavčukove zmesi^{2,3}.

V zmesi iz NR smo primerjali učinkovitost nekaterih aminskih antioksidantov oz. ohranjeval, s katerimi dosežemo zaščito proti oksidativnemu staranju in hkrati želeli optimirati njihovo vsebnost. Nekaj izbranih antioksidantov ima sposobnost migriranja na površino vulkanizata, kjer poleg oksidativne zaščite nudijo zaščito tudi proti ozonu. Le-te imenujemo antiozonanti. Učinkovitost ohranjeval smo ocenili z merjenjem oksidacijskih entalpij (ΔH_o)⁴ in ekstrapoliranih temperatur začetkov oksidacije (T_{on}) ter nekaterih fizikalnih lastnosti, predvsem natezne trdnosti.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Uporabili smo standardno preskusno zmes iz NR s konvencionalnim vulkanizacijskim sistemom (ASTM D 3184-89), v kateri smo spreminjali delež (od 0 do 3 phr,

t.j. masnih delov na 100 delov kavčuka) naslednjih aminskih antiozonantov:

- IPPD (N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin)
- 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamin)
- DTPD (zmes diaril-p-fenilendiaminov)

in antioksidantov:

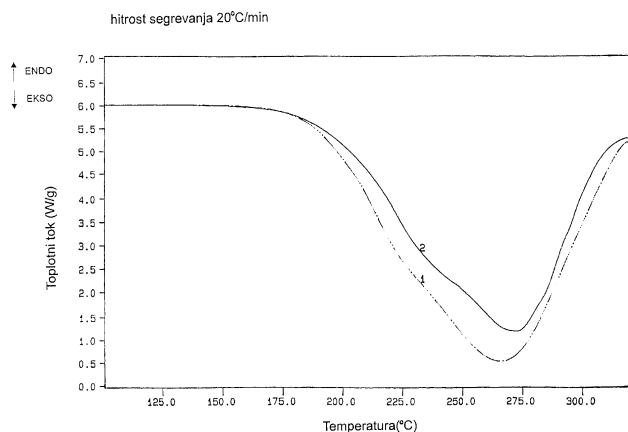
- PAN (fenil- α -naftilamin)
- ODP (oktilirani difenilamin)
- TMQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin)

Ohranjevalo IPPD smo preizkusili tudi v učinkovito zamreženih (angl. Efficient vulcanization system - EV sistem) vulkanizatih iz NR, kjer smo uporabili 2,5 phr zamreževala tetrametiltiuram disulfida (TMTD) in 1 phr pospeševala N-cikloheksil-2-benzotiazil-sulfenamida (CBS).

Mešanje zmesi brez vulkanizacijskega sistema je potekalo v zaprtem laboratorijskem mešalniku Banbury pri temperaturi 50°C in hitrosti vrtenja 75 obratov/min. Vulkanizacijski sistem smo tej zmesi domešali po času 24 ur na laboratorijskem dvovaljčniku Berstorff pri temperaturi 50°C, strižnem razmerju valjev 1:1,2 v času 5 min.

Vse zmesi smo vulkanizirali v stiskalnici pri temperaturi 145°C in optimalnih časih, dobljenih iz reometrijskih krivulj (naprava RPA 2000, Monsanto, ASTM D 5289-93a).

ΔH_o in T_{on} smo spremljali z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom DSC-7 (Perkin Elmer). Vzorec, izrezan iz 0,1 mm debelega vulkanizata, smo položili v aluminijasto posodico z luknjicami in segrevali v območju od 30°C do 360°C s hitrostjo segrevanja 20°C/min in konstantnem toku kisika 20ml/min. Natezne trdnosti vulkanizatov, staranih 1, 3 in 7 dni v vročem zraku pri tem-



Slika 1: Karakteristični eksotermni krivulji DSC za vulkanizat iz naravnega kavčuka v kisikovi atmosferi, brez dodanega ohranjevala (krivulja 1) in z njim (krivulja 2)

Figure 1: Characteristic exotherm DSC curves of natural rubber vulcanizate in oxygen atmosphere with added antidegradant (curve 2) and without it (curve 1)

peraturi 100°C (ASTM D 573), so bile merjene na veseljih S2 z dinamometrom (Instron, model 1185).

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

Zaščitni učinek dodanega ohranjevala v vulkanizatu iz NR se na DSC termogramu pokaže v zmanjšanju ΔH_o in premiku T_{on} proti višjim vrednostim (slika 1, krivulja 2) glede na nezaščiten vulkanizat (krivulja 1). Uporabljena aminska ohranjevala v procesu oksidativnega staranja delujejo kot donorji vodika. Reaktivna funkcionalna skupina -NH namreč stabilizira peroksi ali alkoksi radikale, nastale v avtooksidativnem procesu, in tako zaključuje kinetično verigo oksidacije^{2,3}.

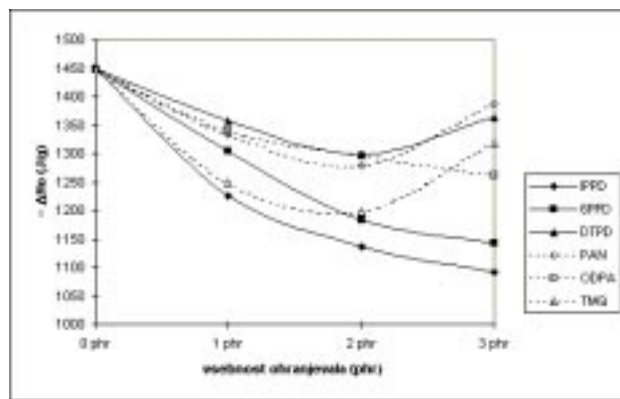
Na podlagi izmerjenih ΔH_o (slika 2) smo ocenili učinkovitost izbranih ohranjeval:

- ohranjevala z učinkom antiozonanta: IPPD > 6PPD > DTPD,
- ohranjevala z učinkom antioksidanta: TMQ > PAN > ODP

Vrstni red učinkovitosti se ujema z navedbami v literaturi⁵.

Učinek zaščite vulkanizata proti oksidativnemu staranju se z naraščanjem vsebnosti antiozonantov IPPD in 6PPD povečuje. Večje vsebnosti antioksidantov TMQ in PAN pa vplivajo na ponovno zvišanje ΔH_o in s tem zmanjšanje učinka zaščite, kar je verjetno posledica njihovega prooksidativnega efekta², do katerega lahko pride pri količini antioksidantov, ki presega njihovo optimalno vsebnost.

Ugotovili smo, da je ponovljivost meritev močno odvisna od načina priprave vzorca. Nanjo pa verjetno vpliva tudi stopnja difuzije kisika. Sklepamo, da je izmerjena ΔH_o le rezultat reakcij na površini vzorca, saj kisik zaradi počasnih difuzijskih procesov pri izbrani hitrosti segrevanja, 20°C/min, verjetno ni imel dovolj časa, da bi difundiral tudi v njegovo notranjost. Učin-



Slika 2: Vpliv vsebnosti ohranjeval na oksidacijsko entalpijo (ΔH_o) vulkanizata iz naravnega kavčuka

Figure 2: Antidegradants concentration influence on oxidation enthalpy (ΔH_o) of natural rubber vulcanizates

kovitost izbranih ohranjeval zato razlagamo z njihovo sposobnostjo migriranja na površino vulkanizata. Le-ta pa je odvisna od molekularne strukture ohranjevala, torej od vrste in velikosti substituenta, vezane na dušikov atom, oz. od njegove molske mase⁵. Ohranjevalo IPPD ima, v primerjavi z drugimi izbranimi ohranjevali, najmanjšo substituentno, vezano na dušikov atom, zato je njegova sposobnost migracije in s tem učinkovitost zaščite proti oksidativnemu staranju najboljša. Z naraščanjem njegove vsebnosti se ΔH_o glede na vulkanizat brez dodanega ohranjevala zmanjša do 26%.

Tabela 1 primerjalno prikazuje vpliv vsebnosti ohranjevala IPPD v dveh različno zamreženih vulkanizatih iz NR (konvencionalni in EV sistem). Izmerjena ΔH_o vulkanizata brez dodanega ohranjevala kaže na nekoliko slabšo oksidativno stabilnost EV zamreženih vulkanizata. Domnevamo, da je to posledica njihove manjše stopnje zamreženja⁶, zaradi česar je po vulkanizaciji delež prostih, za kisik občutljivih dvojnih vezi, večji kot v konvencionalno zamreženih vulkanizatih. Vpliv dodanega ohranjevala pa je veliko bolj opazen v vulkanizatih s konvencionalnim sistemom zamreženja. Sklepamo, da je mrežna struktura EV zamreženih vulkanizata kljub manjši stopnji zamreženja gostejša, zaradi tvorbe krajših mono- in disulfidnih vezi zamreženja. V takšni strukturi pa je verjetno zaradi večjih steričnih ovir omejena migracija ohranjevala na površino vulkanizata, kjer domnevno poteka oksidacija, otežena pa je tudi difuzija kisika v njegovo notranjost.

Na podlagi T_{on} sklepamo na boljšo toplotno obstojnost EV-vulkanizata, saj se njihov oksidativni razpad ne glede na dodano ohranjevalo začne pri višji temperaturi. Menimo, da je to posledica toplotno stabilnejših vezi mono- in disulfidnega zamreženja, ki so v primerjavi s polisulfidnimi vezmi konvencionalnega zamreženja močnejše. Dodatek ohranjevala IPPD v vulkanizatih z EV sistemom toplotno stabilnost vulkanizata še poveča, kar se pokaže v dodatnem dvigu T_{on} za 25°C. Učinek si razlagamo s sinergizmom med ohranjevalom

Tabela 1: Vpliv vsebnosti ohranjevala IPPD na oksidacijsko entalpijo (ΔH_O) in ekstrapolirano temperaturo začetka oksidacije (T_{On}) v dveh različno zamreženih vulkanizatih iz NR (konvencionalni in EV sistem)**Table 1:** Influence of antidegradant IPPD concentration on oxidation enthalpy (ΔH_O) and extrapolated oxidation temperature (T_{On}) in two different vulcanization systems (conventional and EV system) of natural rubber vulcanizates

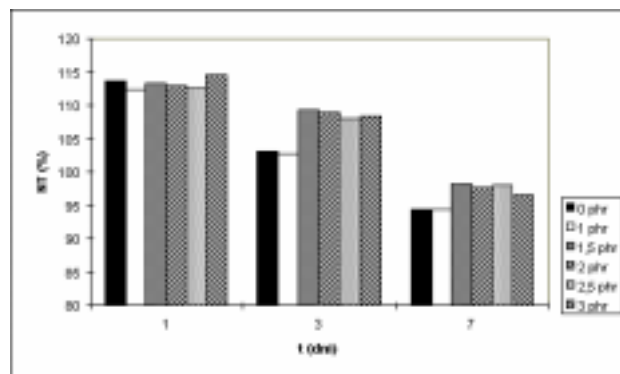
		Vsebnost IPPD					
		0phr	1phr	1,5phr	2phr	2,5phr	3phr
konv. sistem	$-\Delta H_O(\text{J/g})$	1137	908	820	716	685	678
	$T_{On}(^{\circ}\text{C})$	193	197	198	198	197	198
EV sistem	$-\Delta H_O(\text{J/g})$	1186	1136	1170	1110	1058	1130
	$T_{On}(^{\circ}\text{C})$	327	257	258	257	258	249

IPPD in Zn-ditiokarbamatom (ZMDC), vulkanizacijskim produktom med donorjem žvepla TMTD in aktivatorjem ZnO⁷. ZMDC lahko deluje kot preventivni antioksidant in tako preprečuje iniciacijo verižno-radikalnega mehanizma avtooksidacije.

Spremembe nateznih trdnosti vulkanizatorjev iz NR po različnih dnevih staranja (slika 3) so z dodanim ohranjevalom IPPD manjše. Po sedmih dneh, ko je staranje najbolj opazno, ohranijo vulkanizati z vsebnostjo 1,5 in več phr IPPD do 98% prvotne natezne trdnosti, nezaščiten vulkanizat pa le 94%. Ker vsebnost ohranjevala nad 1,5 phr bistveno ne vpliva na dodatno izboljšanje lastnosti starih vulkanizatorjev oz. učinek zaščite, menimo, da je ta dodatek optimalen, polnitev nad njim pa nekoristna.

4 SKLEP

Preučevali smo učinek aaminskih ohranjeval v gumi iz naravnega kavčuka (NR). Izmed izbranih ohranjeval se kot najboljše zaščitno sredstvo izkaže IPPD. V konvencionalnem sistemu zamreženja je njegova optimalna vsebnost 2 phr. V EV zamreženih vulkanizatih je vpliv ohranjevala IPPD s stališča oksidativne zaščite manj izrazit. Domnevamo, da je to posledica gostejše mrežne strukture vulkanizatorjev, zaradi česar je otežena migracija ohranjevala na površino vulkanizata, kjer domnevno poteka spremljana oksidacija NR. Toplotna odpornost EV zamreženih vulkanizatorjev je v primerjavi s konvencionalno zamreženimi boljše, kar pripisujemo tvorbi močnejših, toplotno stabilnejših mono- in disulfidnih vezi zamreženja. Ker dodano ohranjevalo IPPD še dodatno izboljša toplotno odpornost EV-vulkanizatorjev, sklepamo na sinergizem med ohranjevalom IPPD in produktom vulkanizacije ZMDC. Meritve DSC učinkovitosti ohranjevala IPPD v vulkanizatu iz NR se dobro uje-

**Slika 3:** Natezna trdnost (%) vulkanizatorjev iz naravnega kavčuka med staranjem v vročem zraku pri 100°C, zaščitenih z ohranjevalom IPPD**Figure 3:** Tensile strength (%) of natural rubber vulcanizates during aging in hot air at 100°C, protected with IPPD antiozonant

majo z meritvami natezne trdnosti po staranju v vročem zraku, zato menimo, da je DSC primerna metoda za ugotavljanje učinkovitosti v zmesi uporabljenih ohranjeval.

5 LITERATURA

- ¹ R. W. Keller: *Rubber Chem. Technol.*, 58 (1984) 637
- ² J. A. Brydson, *Rubber Chemistry*, Applied Science Publishers LTD, London, 1978, pogl. 9
- ³ R. A. Mazzelo, N. A. Boisseau, S. W. Hong and E. L. Wheeler, Functions and Mechanisms of Antidegradants to prevent Polymer Degradation, *145th Meeting of the Rubber Division*, American Chemical Society, Chicago, 1994
- ⁴ P. K. Gallagher, in *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1. (E. A. Turi Ed.), Academic Press, 1997, pogl. 1
- ⁵ W. Hofmann, *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989, pogl. 4
- ⁶ Ref. 2, pogl. 8
- ⁷ G. Scott and K. W. Smith, *Eur. Polym. J.*, 14 (1978) 905