

Исследование стабилизирующей эффективности термостабилизаторов бисфенол-5 и вулканокс ВКФ при производстве бутадиен-нитрильного каучука

Ахмадуллин Р.М. (к.х.н., Гл. инж.)¹⁾, Каримов И.А. (ассистент)²⁾,
Ахметшин И.Ф. (магистрант)²⁾, Котырев Е.А. (Гл. инж.)³⁾,
Алиманов Д.В. (нач. пр-ва)³⁾, Наделяев К.Л. (Гл. технолог-нач. тех. отд.)³⁾

¹⁾ НТЦ «AhmadullinS - Наука и Технологии» г. Казань, ahmadullins@gmail.com

²⁾ ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, ilnir.1987@mail.ru

³⁾ АО «Красноярский завод синтетических каучуков», г. Красноярск, AlimanovDV@kzsk.ru

Исследовали свойства термостабилизаторов бисфенол-5 (4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол)) и Вулканокс ВКФ (2,2-метилтен-бис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол)) и их эффективность при стабилизации бутадиен-нитрильных каучуков (СКН-1865 и СКН-2665). Эффективность антиоксидантов оценивалась по термоокислительному старению каучуков при 150°C в течение 1 и 3 ч. Вязкость по Муни и растворимость в процессе окисления изменяются меньше у образцов с бисфенолом-5, чем с Вулканоксом ВКФ. Показана хорошая устойчивость дисперсии бисфенола-5 после дополнительной обработки в шаровой мельнице в течение 12 ч. Устойчивость оценивали по скорости осаждения частиц антиоксиданта и соотношению выпавшего осадка к объему дисперсии. Сопоставлены время вулканизации и физико-механические свойства резин на основе каучуков, содержащих бисфенол-5 и Вулканокс ВКФ. Рекомендуемое содержание бисфенола-5 в каучуке СКН-1865 составляет 0,23 мас.ч. и в каучуке СКН-2665 – 0,3 мас.ч. Бисфенол-5 может быть рекомендован для замены импортного Вулканокса ВКФ для стабилизации бутадиен-нитрильных каучуков.

Ключевые слова: термостабилизаторы, антиоксиданты, бисфенол-5, Вулканокс ВКФ, бутадиен-нитрильный каучук, дисперсия, термоокислительное старение, реологические и физико-механические свойства, импортзамещение

В связи с универсальностью эксплуатационных свойств изделий из полимеров их производство и потребление постоянно растет. Тем не менее, не всегда спрос на полимеры удовлетворяется предложением, вследствие чего возникает необходимость увеличения срока службы готовых изделий. Наиболее распространенным способом продления срока эксплуатации полимерных изделий является введение стабилизаторов – антиоксидантов [1–2].

Несмотря на кризисные явления и турбулентность в мировой экономике Россия продолжает наращивать производство полимерной продукции, но из-за малого объема производства отечественных стабилизаторов многие предприятия вынуждены закупать их у зарубежных производителей.

При стабилизации каучуков широко используются фенольные антиоксиданты, среди которых следует выделить бисфенольные, отличающиеся высокой эффективностью действия. Одним из таких антиоксидантов является 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол) (бисфенол-5) [3–4]. С целью расширения перспектив использования антиоксиданта бисфенол-5 на базе АО «Красноярский завод СК» проведено изучение его стабилизирующей эффективности в бутадиен-нитрильном каучуке в сравнении с промышленным антиоксидантом Вулканокс ВКФ.

Антиоксидант бисфенол-5 производится в опытно-промышленном объеме по ТУ 2492-002-40655797-2014 в НТЦ «AhmadullinS - Наука и Технологии». Технические требования к антиоксиданту бисфенол-5 представлены в табл. 1.

Таблица 1. Технические требования к антиоксиданту бисфенол-5

Показатель	Норма
Внешний вид	Кристаллический порошок от белого до желтого цвета без посторонних включений
Содержание основного вещества, %	≥97,5
Содержание 2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-фенола, %	≤1,5
Содержание дифенохинона, % не более	≤0,5
Содержание 2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-бензохинона, %	≤0,4
Содержание органического растворителя, %	≤0,1
Температура плавления, °C	184–186

Таблица 2. Рецепт приготовления дисперсий

Ингредиент	Содержание, мас.ч.
Антиоксидант	100
Эмульгатор (КМПолитор 1618М)	4
Вода	Умягченная до заданной концентрации дисперсии

Вулканокс ВКФ представляет собой фенольный антиоксидант 2,2-метилен-бис(4-метил-6-*трет*бутилфенол), CAS-No. 000119-47-1.

Приготовление дисперсий антиоксидантов Вулканокс ВКФ и бисфенол-5 осуществлялось в лаборатории АО «Красноярский завод СК». Рецепт и режим приготовления дисперсии антиоксиданта бисфенол-5 представлены в табл. 2. Для приготовления дисперсии использовалась стандартная рецептура и режим, применяемый при приготовлении дисперсии антиоксиданта Вулканокс ВКФ (температура – 25 °C; количество оборотов мешалки – 150 об/мин; время приготовления – 30 мин). Дисперсия антиоксиданта бисфенол-5 подвергалась дополнительному измельчению в лабораторной шаровой мельнице в течение 12 ч.

Содержание исследуемых антиоксидантов в каучуке составило 0,23 и 0,30 мас.ч. Навеска антиоксиданта бисфенол-5

вводилась в воду с эмульгатором в несколько приемов. По окончании полного смачивания навески, перемешивание продолжалось еще в течение 30 мин. Дисперсии сравниваемых антиоксидантов вводили в латекс при перемешивании и продолжали их контакт в течение 10 мин, затем вводили коагулянт. Выделение каучука проводилось в соответствии с техническим регламентом.

Устойчивость суспензии оценивалась по скорости осаждения частиц антиоксиданта бисфенол-5 и соотношению выпавшего осадка к объему суспензии.

Изучение стабилизирующей эффективности антиоксиданта бисфенол-5 оценивалось по результатам термоокислительного старения каучука при температуре 150 °C в течение 1 и 3 ч. Термоокислительное старение проводилось по ГОСТ 9.024-74.

Сравнение физико-механических показателей и реологических свойств стандартных резиновых смесей и каучуков с антиоксидантами бисфенол-5 и Вулканокс ВКФ проводилось по ГОСТ 270-75.

При промышленном вводе антиоксиданта в полимер необходимым условием для эффективной термостабилизации каучука является получение устойчивой дисперсии антиоксиданта и полимера. Характеристика устойчивости дисперсии антиоксиданта бисфенол-5 с обработкой в шаровой мельнице и без нее по сравнению с дисперсией антиоксиданта Вулканокс ВКФ представлены в табл. 3. Показано, что стандартный рецепт и режим приготовления дисперсии антиоксиданта бисфенол-5 не эффективны. Дополнительная обработка дисперсии в лабораторной шаровой мельнице в течение 12 ч дает высокий эффект по устойчивости, а именно отсутствие осадка при дальнейшем хранении до 2-х часов. Незначительный осадок образовывался через 4 ч хранения дисперсии в количестве 3,3 % от общего объема дисперсии. Улучшение устойчивости дисперсии бисфенол-5 после обработки в шаровой мельнице объясняется уменьшением размеров частиц антиоксиданта, их лучшим распределением в каучуке и, как следствие, более эффективной стабилизацией полимера.

Таблица 3. Сравнительные результаты устойчивости дисперсии Вулканокс ВКФ и дисперсии антиоксиданта бисфенол-5

Антиоксидант	Слой	Время, мин			
		0 (исходный)	10	30	60
Вулканокс ВКФ цех № 8 за 09.11.15г. Легкий бежевый цвет	Пена	3,8	3,8	3,8	2
	Водный слой	–	–	13,5	30,8
	Дисперсия	96,2	96,2	82,7	67,2
	Осадок	–	–	–	3,8
Бисфенол-5 Ярко-лимонного цвета (без обработки в шаровой мельнице)	Пена	9,3	7,7	7,7	6,1
	Водный слой	87,1	87,9	87,9	88,8
	Дисперсия	–	–	–	–
	Осадок	ч/з 1 мин был виден осадок 3,6	4,4	4,4	5,1
Бисфенол-5 Ярко-лимонного цвета (с обработкой дисперсии в шаровой мельнице)	Пена	2,6	2,6	2,6	–
	Водный слой	–	–	–	–
	Дисперсия	97,4	97,4	97,4	100
	Осадок	–	–	–	–

Таблица 4. Результаты термоокислительного старения каучуков марки СКН-1865 и СКН-2665 с антиоксидантом бисфенол-5 и Вулканокс ВКФ*

Показатель	СКН-1865						СКН-2665					
	Вулканокс ВКФ			Бисфенол-5			Вулканокс ВКФ			Бисфенол-5		
Дозировка антиоксиданта, мас.ч.	0,23			0,23			0,3			0,3		
Время старения, ч	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3
Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100 °С), усл. ед.	72	69	65,2	70,4	68,6	70	71,3	66,4	65,5	72	68	68
Антиоксидант, % (мас.)**	0,2	0,14	0,08	—	—	—	0,29	0,28	0,22	—	—	—
Растворимость, % (мас.)	99,4	92,7	82,6	98,2	98,1	98,1	100	100	97,5	100	100	97,2
Гель, % (мас.)	отс.	отс.	6	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Набухание геля, % (мас.)	отс.	отс.	143,6	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.

* Температура старения 150 °С, время старения 1 и 3 ч.

**Концентрация антиоксиданта (Вулканокс ВКФ), определялась в каучуке по ГОСТ 19920.12-74. В виду отсутствия методики концентрация антиоксиданта бисфенол-5 в каучуке не определялась.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости изготовления антиоксиданта бисфенол-5 в виде порошка с определенным размером частиц, а также возможности подбора режима приготовления дисперсии антиоксиданта бисфенол-5 на промышленной коллоидной мельнице цеха полимеризации АО «Красноярский завод синтетических каучуков».

В табл. 4 представлены результаты стабилизирующей эффективности антиоксиданта бисфенол-5, которые оценивались по термоокислительному старению каучуков марки СКН-1865 и СКН-2665. Показан удовлетворительный уро-

вень пластоэластических свойств каучуков с содержанием в них антиоксиданта бисфенол-5 0,23 и 0,3 мас.ч. Растворимость каучука с опытным антиоксидантом в процессе старения соответствует ТУ. Образование гелевой фракции полностью отсутствует.

Полученный устойчивый стабилизирующий эффект антиоксиданта бисфенол-5 в процессе термоокислительного старения уже при дозировке 0,23 мас.ч. объясняется тем, что высокий потенциал его стабилизирующего действия связан со способностью легко окисляться до 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинона (ДФХ) в условиях термоокисле-

Таблица 5. Физико-механические показатели стандартных резин на основе каучука СКН-1865 и СКН-2665 с использованием антиоксидантов бисфенол-5 и Вулканокс ВКФ

Показатель	СКН-1865						СКН-2665					
	Вулканокс ВКФ			Бисфенол-5			Вулканокс ВКФ			Бисфенол-5		
Дозировка антиоксиданта, мас.ч.	0,23			0,23			0,3			0,3		
Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100 °С), усл. ед.	72			70,4			71,3			72		
Время вулканизации, мин	25	50	75	25	50	75	25	50	75	25	50	75
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	12,6	13,6	14,9	12,4	13,3	14,7	12	13,3	14	12,1	13,7	14,3
Условная прочность при разрыве, МПа	24,8	26,7	25,5	25,5	26,9	26,9	26,1	26,5	27	26,3	26,6	26,5
Относительное удлинение, %	506	490	450	506	493	473	538	500	486	528	496	470
Относительная остаточная деформация, %	18	18	14	18	16	14	20	18	17	20	18	16
Изменение массы вулканизата в изоктан-толуоле 70:30, 24 ч.	?	33,8			34,2			32,7			32,5	

Реологические показатели (реометр MDR температура 160 °С, время 30 мин)

M_L , Н·м	1,82	1,75	1,83	1,77
M_H , Н·м	15,76	15,51	15,56	15,7
t_s , мин	2,76	2,33	2,98	2,24
t_{s0} , мин	3,53	2,27	3,97	3,24
t_{c90} , мин	7,18	7,52	9,04	7,99
R_v , мин ⁻¹	10	9,36	8,23	9,03

Примечание. M_L — минимальный крутящий момент; M_H — максимальный крутящий момент;

t_s — время подвулканизации; t_{s0} — время достижения 10 % степени вулканизации;

t_{c90} — оптимальное время вулканизации; R_v — скорость вулканизации.

ния полимеров с формированием равновесной системы и с дальнейшим участием продуктов превращения в ингибировании термоокислительной деструкции полимеров [4]. При этом каучук приобретает желтую окраску, так как ДФХ является органическим красителем, окрашивающим полимер в желтый цвет.

Показатели вязкости по Муни и растворимости у образцов с использованием антиоксиданта бисфенол-5 в процессе окисления изменяются меньше, чем у образцов с Вулканокс ВКФ.

Антиоксидант бисфенол-5 обладает лучшей эффективностью и смещает температуры деструкции и начала потери массы в сторону более высоких температур, что способствует расширению рабочего диапазона температур эксплуатации и увеличению срока жизни полимера.

Влияние антиоксидантов на стабильность физико-механических свойств резиновых изделий подробно представлены в работе [5]. Во время переработки полимерных материалов наблюдаются такие процессы, как сшивание и деструкция цепей. Эти процессы приводят к снижению физико-механических свойств. Введение термостабилизаторов в полимер способствует уменьшению деструкции макромолекул и сохранению физико-механических показателей каучука.

Результаты физико-механических показателей вулканизатов и реологических свойств стандартных резиновых смесей с антиоксидантом бисфенол-5 и с антиоксидантом Вулканокс ВКФ представлены в табл. 5. Показано незначительное повышение прочностных свойств вулканизатов с использованием антиоксиданта бисфенол-5 в сравнении с Вулканоксом ВКФ.

Из данных табл. 5 видно, что по скорости вулканизации каучуки марки СКН-1865 и СКН-2665 при дозировке бисфенол-5 0,23 и 0,30 мас.ч. сравнимы с контрольным образцом.

Таким образом, в ходе проведенной работы было установлено, что дополнительная обработка дисперсии антиоксиданта бисфенол-5 на шаровой мельнице приводит к устойчивости дисперсии в процессе хранения.

Выявлено, что результаты термоокислительного старения каучуков СКН-1865 при дозировке 0,23 мас.ч. и СКН-2665 при дозировке 0,30 мас.ч. с предлагаемым антиоксидантом обладают удовлетворительной термоокислительной стабильностью.

Физико-механические свойства вулканизатов с бисфенол-5 соответствуют регламентным нормам и сопоставимы с вулканизатами с Вулканокс ВКФ.

Библиографический список

Ru

1. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. –247 с.
2. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. –368 с.
3. Ахмадуллин Р.М., Гатиятуллин Д.Р., Васильев Л.А. и др. Эффективность 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол)а при стабилизации изопренового каучука и полипропилена // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 5. С. 792.
4. Ахмадуллин Р.М., Нугуманова Г.Н., Мукменева Н.А. и др. Особенности стабилизирующего действия фенольного антиоксиданта 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол)а в процессе старения каучуков // Каучук и резина. 2006. №10. С. 12.
5. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М. «Химия», 1981. — 368 с.

References

En

1. Roginskij V.A. Fenol'nye antioksidanty. Reakcionnaja sposobnost' i jeffektivnost'. M.: Nauka, 1988. –247 s.
2. Jemanujel' N. M., Buchachenko A.L. Himicheskaja fizika molekularnogo razrushenija i stabilizacii polimerov. M.: Nauka, 1988. –368 s.
3. Akhmadullin R.M., Gatijatullin D.R., Vasil'ev L.A. i dr. Jeffektivnost' 4,4'-bis(2,6-di-tret-butilfenol)a pri stabilizacii izoprenovogo kauchuka i polipropilena // Zhurnal prikladnoj himii. 2015. T. 88. Vyp. 5. S. 792.
4. Akhmadullin R.M., Nugumanova G.N., Mukmeneva N.A. i dr. Osobennosti stabilizirujushhego dejstvija fenol'nogo antioksidanta 4,4'-bis(2,6-di-tret-butilfenol)a v processe starenija kauchukov // Kauchuk i rezina. 2006. №10. S. 12.
5. Gorbunov B.N., Gurvich Ja.A., Maslova I.P. Himija i tehnologija stabilizatorov polimernyh materialov. M. «Himija», 1981. — 368 c.

KAUCHUK I REZINA / RUBBERS

Study of Stabilizing Efficiency of Thermal Stabilizers Bisfenol-5 and Vulkanox BKF at Production of Butadiene Acrylonitrile Rubber

Akhmadullin R.M. (Ph. D. [Chem.], Chief Eng.), Karimov I.A. (Assistant), Akhmedshin I.F. (Master), Kotyrev E.A. (Chief Eng.), Alimanov D.V. (Chief of Production), Nadelyaev K.L. (Chief Process Eng.- Chief of Techn. Dep.)

Properties of thermostabilizers Bisphenol-5 (4,4'-bis(2,6-di-*tert*-butylphenol) and Vulkanox BKF 2,2-methylene-bis(4-methyl-6-*tert*-butylphenol) and their efficiency at stabilizing BNR (SKN-1865 and SKN-2665) were studied. Efficiency of stabilizers was evaluated measuring of thermo oxidation aging at 150 °C during 1 and 3 hours. Changes of Moony viscosity and solubility of rubbers with Bisphenol-5 is lower than that of rubbers with Vulkanox BKF. The high stability of dispersion of Bisphenol-5 after treatment in ball mill during 12 hours was shown. Stability was evaluated measuring the rate of sedimentation of Bisphenol-5 particles and the ratio of sediment to dispersion bulk. Comparison of vulcanization time and mechanical properties of vulcanizates based on rubbers contain of both antioxidants was presented. Recommended content of Bisphenol-5 in SKN-1865 is 0,23 phr and in SKN-2665 is 0,3 phr. It is possible to recommend Bisphenol-5 as alternative to imported Vulkanox BKF.

Key words: thermal stabilizer, antioxidant, Bisphenol-5, Vulkanox BKF, BNR, dispersion, thermo-oxidative aging, rheological and mechanical properties, importsubstitution

Поступила в редакцию 09.11.2016