

УДК 54.126

**С.Г. Седунов, О.М. Демидов, С.В. Лебедев
К.А. Тараскин, А.В. Козырева, П.А. Сорокин, Е.В. Сурков**

*ФГУП «Научно–исследовательский институт прикладной акустики»;
ул. 9 Мая, д. 7А, г. Дубна, Московская область, 141980; e-mail: kant1958@yandex.ru*

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОЗДАНИЮ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК, УВЕЛИЧИВАЮЩИХ СРОК ХРАНЕНИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Получена 7 февраля 2012 года

Опубликована 12 апреля 2012 года

02.00.11 – Коллоидная химия

Проведены исследования по теоретическому обоснованию и экспериментальному изучению стабилизирующих добавок, улучшающих эксплуатационные характеристики карбаминоформальдегидных смол. Полученные результаты исследований стабильности карбаминоформальдегидных смол в составе композиций на основе химических соединений различных классов показали, что наибольшую активность в качестве ингибитора старения термопласта проявляет тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д). Оптимизация состава разрабатываемой композиции на основе тиурама Д показала перспективность применения воды, позволяющей существенным образом уменьшить эффективную концентрацию стабилизирующего агента.

Ключевые слова: карбаминоформальдегидная смола, стабилизирующая добавка, эффективная концентрация, композиция.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры представляют существенный интерес при разработке материалов, обладающих шумопоглощающими свойствами. Из полимерных продуктов наиболее широко используются карбаминоформальдегидные пенопласты на основе карбаминоформальдегидных смол (КФС) [1,2]. Доступность и относительная дешевизна, наличие отечественной сырьевой базы, простота переработки делают эти смолы незаменимыми при создании

заливочных тепло– и звукоизоляционных материалов [3,4].

Общим для всех полимеров является снижение эксплуатационных показателей под действием внешних условий (тепло, свет, действие озона, радиация, механические нагрузки). Под влиянием этих факторов снижается эластичность, ухудшаются электроизоляционные и другие свойства. Эти явления, называемые в совокупности старением, приводят к необратимым изменениям свойств полимерных материалов и сокращают срок службы изделий из них. Применительно к КФС показано, что к снижению гарантийного срока хранения приводят не только особенности хранения и эксплуатации готовых изделий, но и полимеризация КФС, спонтанно протекающая до стадии их отверждения [5,6].

Для замедления процессов старения полимеров используют органические и неорганические соединения, называемые стабилизаторами. При выборе стабилизаторов для КФС следует основываться на анализе способов их получения (они определяют строение смол и наличие активных функциональных групп) и процессов, протекающих при заключительной стадии полимеризации олигомеров КФС в товарную продукцию [7].

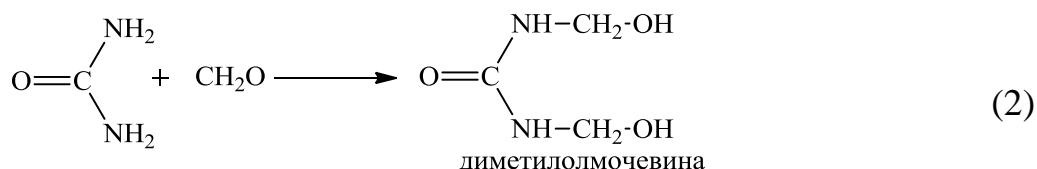
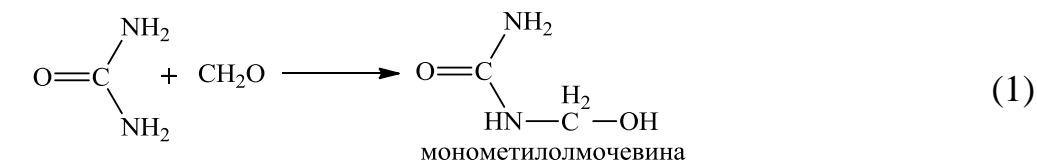
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМИДО–ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Исследование свойств КФС показало, что их характеристики и, соответственно, эксплуатационные свойства определяются структурой молекулярного строения, которое в значительной степени зависит от условий получения олигомеров.

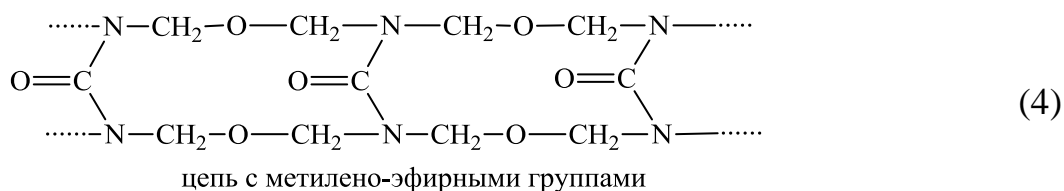
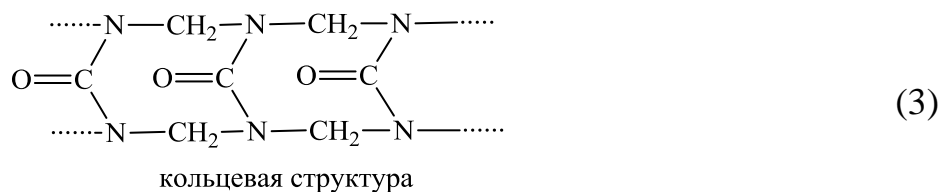
Механизм образования КФС взаимодействием карбамида (мочевины) с формальдегидом весьма сложен и окончательно не выяснен [2,8–11].

Согласно одной из теорий на первой стадии конденсации в нейтральной

или слабощелочной среде при температуре не выше 40 °С образуются кристаллические, растворимые в воде и спирте метилолмочевины:



Начальные продукты конденсации (моно- и диметилолмочевина) при нагревании отщепляют воду и формальдегид в различных отношениях, а строение КФС может быть представлено следующими схемами:



В последнее время была выдвинута новая теория образования и строения КФС, основанная на предположении, что одна из групп NH₂ в мочеvine является амидогруппой, а другая – аминогруппой, т. е. мочеvина реагирует с формальдегидом как амид аминокислоты. В первой стадии реакции формальдегид реагирует с аминогруппой, образуя метилольную группу, переходящую затем в метилениминогруппу. Получившаяся таким образом монометиленмочевина образует циклический тример, представляющий собой триамидосоединение. Указанный тример затем

* * *

Представленные материалы показывают возможность получения КФС с использованием различных технологических схем, с образованием целевых продуктов, отличающихся по своему молекулярному строению, техническим характеристикам и эксплуатационным свойствам. Вместе с тем закономерности структурного построения КФС как продуктов олигомеризации указывают на общие подходы, которые необходимо учитывать при решении задачи подбора стабилизирующих добавок, ингибирующих нежелательные процессы, происходящие как в КФС при их хранении, так и в созданных на их основе звукоизолирующих пенопластах в процессе их эксплуатации.

Таким образом, стабилизаторы старения КФС должны снижать скорости химических процессов, вызываемых воздействием внешних факторов на химически активные группы КФС, и ингибировать преждевременное отверждение олигомеров.

ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В основе современных представлений о стабилизации полимеров и механизме действия стабилизаторов лежит теория цепных разветвленных и вырождено–разветвленных реакций Н. Н. Семенова [13], нашедшая дальнейшее развитие в трудах Н.М. Эмануэля [14] и Е.Т. Денисова [15].

При эксплуатации большинство полимерных материалов находится в контакте с кислородом воздуха, т. е. в окислительной среде. Реакции, протекающие при старении в естественных условиях, в большинстве случаев носят характер окислительной деструкции и представляют собой радикально–цепной окислительный процесс. Этот процесс активируется

различными внешними воздействиями – тепловыми, радиационными, химическими, механическими.

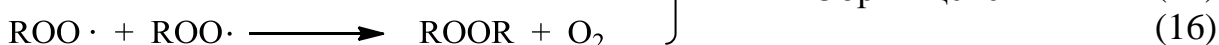
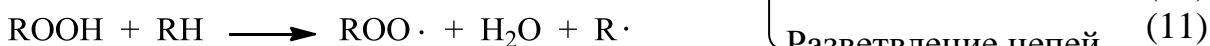
Характерной особенностью радикально–цепных окислительных процессов является возможность их резкого замедления путем введения небольших количеств ингибиторов (стабилизаторов). Добавление стабилизаторов – наиболее эффективное средство защиты полимеров от старения.

Основу макромолекул большинства полимеров общего назначения составляет углеродная цепь типа



где R = H, Alk или Ar.

Механизм окисления углеводородов можно представить схемами 7 – 16:



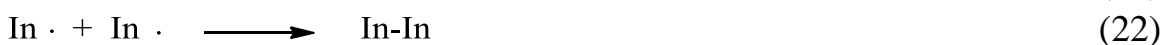
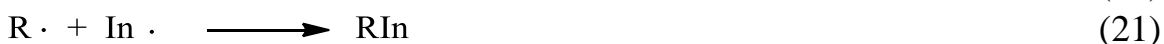
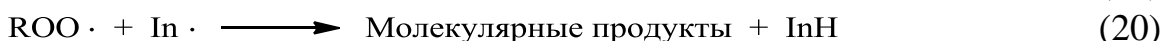
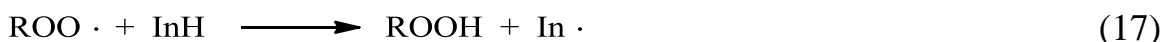
Окисление карбоцепного полимера в твердой фазе, по сравнению с жидкофазным окислением углеводородов, имеет ряд важных особенностей:

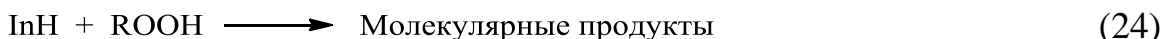
эстафетный механизм передачи валентности за счет сегментальной диффузии, зависимость скорости окисления от жесткости полимера, повышенная стабильность алкильных макрорадикалов и другие. Тем не менее, эти процессы протекают по единому механизму цепной автоиницированной реакции с участием алкильных и пероксидных радикалов в реакции продолжения цепи и обрывом цепи по бимолекулярной реакции (14).

В результате действия кислорода на углеводород или полимер образуются активные пероксидные радикалы ROOR·, которые атакуют полимерную цепь по реакции (9). От концентрации этих радикалов и скорости реакции (9) зависит процесс окисления в целом. По мере накопления гидропероксида ROOH происходит его распад с образованием свободных радикалов, способных генерировать новые цепи окисления: реакции (10) – (13).

Наиболее эффективные ингибиторы, в частности производные аминов и фенолов, с высокой скоростью реагируют с пероксидными радикалами, обрывая цепной процесс окисления. Другие соединения, например, тио(диалкилпропиона–ты), взаимодействуют с гидропероксидами, разрушая их без образования свободных радикалов.

Реакции, протекающие в присутствии ингибитора InH (ингибированное окисление), можно представить схемой:





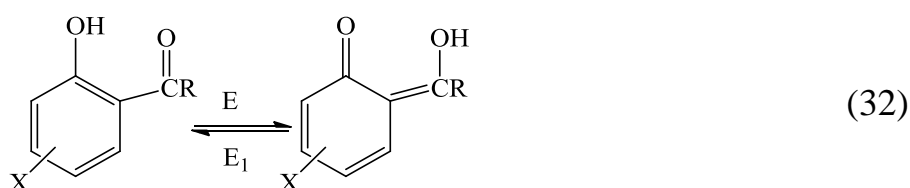
Взаимодействуя с $\text{ROO}\cdot$ по реакции (17), стабилизатор снижает концентрацию пероксидных радикалов и замедляет окисление. Образующийся при этом радикал $\text{In}\cdot$ может вступать в реакцию с другими свободными радикалами, давая молекулярные продукты. Вместе с тем, этот радикал должен быть малоактивным и не должен вступать в реакцию (23), чтобы не могли возникнуть новые цепи окисления. По реакциям (24) гидропероксид разрушается. Эти реакции уменьшают скорость вырожденного разветвления цепей окисления и тем самым тормозят процесс.

Практическое значение для защиты от окисления имеют ингибиторы, обрывающие цепи при реакции с пероксидными радикалами (фенолы, ароматические амины), и ингибиторы, разрушающие гидропероксиды (азот-, серо- и фосфорсодержащие органические соединения). Молекула, содержащая несколько функциональных групп, например гидроксильную группу и атом серы, может оказаться ингибитором смешанного типа, реагирующим и с пероксидными радикалами, и с гидропероксидами. Чаще всего в качестве разрушителей гидропероксидов используют монофункциональные соединения, например органические сульфиды, не содержащие других функциональных групп.

На свойства полимеров сильно влияет солнечный свет. Старение полимеров под его действием получило название фотодеструкции. Фотодеструкция полимеров в общем случае представляет собой сложный многостадийный процесс. Важнейший способ повышения стабильности полимерных материалов – введение в полимер светостабилизаторов, которые

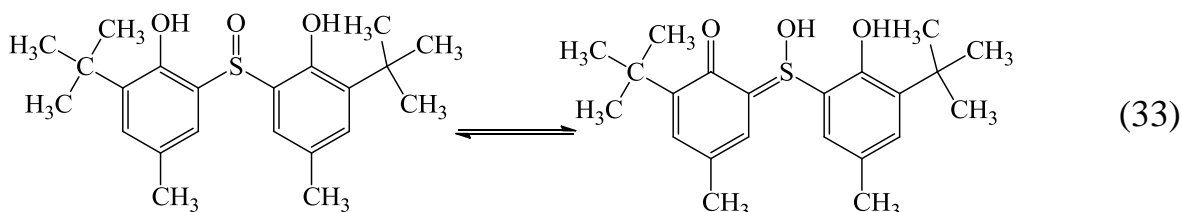
поглощают часть химически активного света и превращают поглощенную энергию в тепло. В качестве светостабилизаторов находят применение производные *o*-гидроксифенола, бензтриазола, триацетонамина.

Защитное действие *o*-гидроксифенолов и *o*-гидроксифенотриазолов связано с передачей энергии при обратимом кетоенольном превращении:

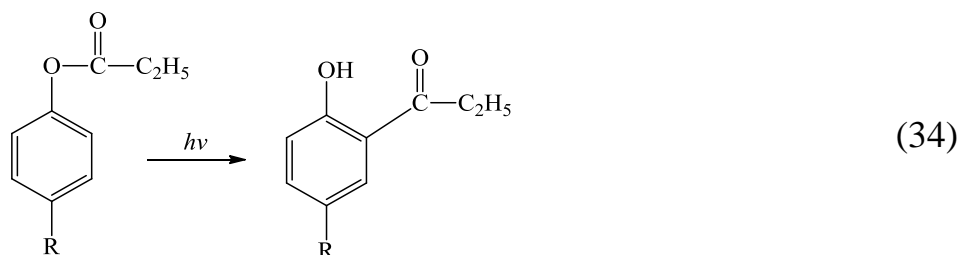


При этом непосредственно поглощенная световая энергия (или энергия электронного возбуждения макромолекул полимера и примесей) превращается в форму, безопасную для полимера.

Свойства светостабилизатора проявляют *o*-гидроксифенилсульфоксиды, способные трансформировать световую энергию за счет обратимого тион-тиольного превращения:



В некоторых случаях фотостабилизация может осуществляться за счет фотохимической реакции в полимерной матрице. Например эфиры салициловой или бензойной кислоты, введенные в полимер, под действием света превращаются в гидроксифенилкетоны:



Поиск корреляций между химической структурой стабилизатора и эффективностью ингибирования окислительных процессов [16] показал, что структура молекулы антиоксиданта должна, прежде всего, обеспечивать его высокую реакционную способность при взаимодействии с пероксидными радикалами $\text{ROO}\cdot$ и высокую стабильность образующихся радикалов In ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot$ – в случае фенолов, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot$ – в случае аминов). Такими свойствами обладают производные фенолов и ароматических аминов с «подвижным» атомом водорода HO – или HN –группы.

Приведенными данными далеко не исчерпываются факторы, влияющие в реальных условиях на эффективность стабилизаторов, которая зависит от летучести стабилизатора, совместимости его с полимером, способа введения, стабильности самого стабилизатора и, наконец, от свойств полимера и компонентов полимерной системы. Пока не существует точных экспериментальных данных о зависимости эффективности стабилизатора от комплекса перечисленных выше показателей для каждого реального случая или общих закономерностей в целом. Поэтому эмпирический подбор стабилизаторов до настоящего времени играет значимую роль.

Следует отметить, что изменение типа оптимального антиоксиданта в зависимости от вида полимера закономерно, а существование антиоксиданта, одинаково эффективного для всех полимеров, теоретически невозможно.

Стабилизаторы находят применение в самых разных областях народного хозяйства. Сведения об их ассортименте, свойствах, возможных

областях использования необходимы специалистам практически всех отраслей промышленности, занимающихся получением и переработкой полимерных материалов. Поэтому сегодня, когда на мировом рынке представлены сотни разных марок стабилизаторов, остро ощущается необходимость в классификации, которая позволила бы лучше ориентироваться при выборе областей их применения. Известный в настоящее время ассортимент стабилизаторов наиболее удобно классифицировать по химическим признакам (химическая классификация) и по техническим свойствам и областям применения (техническая классификация) [16].

В основу химической классификации положен тип функциональных групп, играющих основную роль при ингибировании процессов деструкции полимеров. По химическому строению стабилизаторы можно разделить на семь основных классов:

1. Производные ароматических аминов, характеризующиеся наличием в молекуле атома азота, связанного с ароматическим ядром.
2. Гетероциклические азотсодержащие соединения, характеризующиеся наличием гидрохинолинового, бензотриазольного или бензимидазольного циклов, связанных с ароматическим ядром.
3. Производные тиокарбамида и дитиокарбаминовой кислоты, характеризующиеся наличием группировки $-C(=S)N<$.
4. Производные фенолов, характеризующиеся наличием в молекуле одной или нескольких пространственно затрудненных гидроксильных групп. В эту группу входят одноядерные алкилированные фенолы, замещенные бисфенолы, многоядерные фенолы, *o*-карбонилзамещенные фенолы.
5. Фосфорсодержащие соединения. Важнейшие из них – фосфиты,

характеризующиеся наличием атома фосфора, связанного с группировкой –O–Ar (или Alk), и смесь α -метилбензилфенилфосфитов.

6. Тио(диалкилпропионаты) характеризуются наличием атома серы, связанного с группировкой –CH₂–CH₂–COOR.

7. Металлсодержащие соединения – различные соли органических и неорганических кислот, оловоорганические соединения.

При классификации по областям применения (техническая классификация) по характеру действия стабилизаторы можно разделить на шесть групп. Деление это условно потому, что некоторые соединения могут защищать полимер от нескольких видов старения.

1. Термостабилизаторы или антиоксиданты защищают полимер от термической и термоокислительной деструкции. Сюда относятся производные нафтиламина, дифениламина, диарил- и алкиларил-*n*-фенилендиамин, дигидрохинолина; бензимидазол, дифенилтиокарбамид, дитиокарбаматы, тио (диалкилпропионаты), производные фенолов, фосфиты, оловоорганические соединения и некоторые другие.

2. Антиозонанты защищают от озонного и светоозонного старения. К этому типу стабилизаторов относятся диалкил- и алкиларил-*n*-фенилендиамины, 6-алкоксизамещенные дигидрохинолины, трибутилтиокарбамид, никелевые соли диалкилдитиокарбаминовой кислоты и некоторые производные фенолов.

3. Светостабилизаторы защищают полимеры от действия УФ-лучей и в целом от влияния естественных погодных условий. Сюда относятся производные гидроксибензофенона, гидроксибензтриазола, серосодержащие оловоорганические соединения, соединения никеля, производные триацетонамина.

4. Противоутомители защищают полимерные материалы (главным образом, резины) от растрескивания при действии переменных нагрузок. К таким стабилизаторам можно отнести производные дифениламина, дигидрохинолина и *n*-фенилендиамин.

5. Пассиваторы поливалентных металлов защищают полимеры от разрушающего действия металлических «ядов», главным образом от примесей продуктов разложения катализаторов, используемых при полимеризации. Дезактивировать действие металлов переменной валентности могут практически все производные ароматических аминов; особенно эффективны в этом отношении ароматические диамины с развитой системой конъюгированных двойных связей, например дифенил- и динафтил-*n*-фенилендиамин.

6. Антирады защищают полимерные материалы от разрушающего действия γ -излучения. Такими свойствами в большей степени обладают ароматические углеводороды с конденсированными ядрами, а в меньшей степени – фенолы и ароматические амины.

При выборе стабилизаторов, способных эффективно замедлять процесс старения КФС, тем самым сохраняя эксплуатационные свойства продукции на их основе, следует также учитывать необходимость выбора ингибиторов полимеризации КФС, которая может спонтанно протекать при хранении олигомеров. В ходе проведенного литературного анализа по способам ингибирования полимеризации КФС [7] и процессов старения продукции на их основе установлено, что в качестве стабилизаторов могут быть использованы производные спиртов, кетонов, аминов, сульфидов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВЫБОРУ СТАБИЛИЗАТОРОВ КФС

Материалы и методы

В основу определения стабильности КФС был положен метод термостатирования образца. В ходе предварительных исследований по оценке условий полимеризации было установлено, что оптимальная температура затвердевания КФС без добавок составляет 75 °С в течение 24 ч. Поэтому дальнейшие исследования проводили при этих условиях. Критерием оценки эффективности стабилизатора являлось время отверждения исходной пробы КФС.

Для проведения экспериментальных исследований были использованы промышленные образцы смолы карбамидоформальдегидной модифицированной марки КФ–ХТП, соответствующей требованиям технических условий ТУ 2223–001–51119346–2003.

Химические соединения, используемые в качестве исследуемых стабилизирующих добавок для КФС, соответствовали требованиям качества, предъявляемым к реактивам фирмы «Aldrich». Промышленный образец тиурама Д (тетраметилтиурамдисульфид), по показателям качества, соответствовал требованиям ГОСТ 740–76.

Для создания однородного состава карбамидоформальдегидной смолы, содержащей заданное количество стабилизирующей добавки, обоснованное количество химического соединения добавляли в образец. Затем полученную смесь перемешивали в течение одного часа при комнатной температуре с использованием лабораторной верхнеприводной механической мешалки модели «RW 20 digital», снабженной перемешивающим элементом пропеллерного типа.

После окончания приготовления рабочей смеси, образец помещали в термостат и выдерживали при температуре $75,0 \pm 0,2$ °С в течение времени эксперимента.

Определение времени полимеризации карбаминоформальдегидной смолы производили методом визуальной экспертизы.

Результаты и их обсуждение

Для проведения экспериментальных исследований по установлению наиболее эффективной стабилизирующей добавки, способствующей увеличению срока хранения КФС, были выбраны химические компоненты, перспективные для решения настоящей задачи. Выбранные химические соединения соответствовали классам веществ, обоснованных ранее в качестве потенциальных стабилизирующих добавок.

Для оценки возможности использования по назначению стабилизирующих добавок и определения эффективности их действия в различных количественных соотношениях, каждое из представленных к исследованию соединений использовалось для приготовления трех составов КФС с содержанием, соответственно, 1, 5 и 10 % массовых добавок.

Полученные экспериментальные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели стабильности КФС, содержащей стабилизирующие добавки

<i>Стабилизирующая добавка</i>	<i>Состояние пробы, содержащей стабилизирующую добавку (%)</i>		
	1	5	10
Метанол	+	+	+
Этанол	+	+	+
Изопропанол	+	±	±
Гидрохинон	+	+	+
Глицерин	+	+	+

Анализ данных, представленных в таблице 2, показывает, что при содержании тиурама Д в количестве 0,8...1,0 % происходит частичная полимеризация КФС. При использовании составов КФС, содержащих 2,0...3,0 % тиурама Д, полимеризации в заданных условиях не происходило.

Дальнейшими экспериментами было показано, что при внесении в КФС, содержащую тиурам Д, дополнительно добавки воды, наблюдается большая стабильность состава при использовании меньшего процентного содержания стабилизатора. Поэтому была проведена проверка возможности совместного использования тиурама Д и воды в качестве добавки, позволяющей исключить полимеризацию КФС. Данные, полученные в результате проведенных исследований, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Стабильность КФС, содержащей 0,8% тиурама Д и различные количества воды

<i>Количество воды, %</i>	<i>Состояние пробы</i>
0,1	±
0,5	±
1	±
2	±
5	±
10	—
15	—

Примечание: ± – частичная полимеризация;
 – – отсутствие полимеризации.

Представленные в таблице 3 данные показывают, что содержание воды в количестве 10 и более процентов в составе КФС, стабилизированной 0,8% добавкой тиурама Д, исключает полимеризацию смеси в условиях проведения исследований.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований было установлено, что внесение в КФС добавок, образующих состав с

соотношением компонентов КФС : вода : тиурам Д, соответственно 89,2 : 10,0 : 0,8 % массовых, позволяет увеличить срок хранения товарного продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для расширения возможностей применения КФС необходимо решить проблему увеличения срока хранения производимых в промышленном масштабе олигомеров до их непосредственного использования в качестве вспенивающих, связующих или клеящих материалов. Возможным направлением решения проблемы является применение стабилизирующих добавок, замедляющих процессы полимеризации олигомеров и увеличивающих временной интервал хранения КФС в стабильном состоянии.

Проведен анализ молекулярного строения КФС, определяемого параметрическими характеристиками промышленных технологий производства термопластов, и общих подходов к выбору стабилизирующих добавок, ингибирующих процессы, протекающие при старении полимеров. Показано, что в качестве стабилизаторов хранения КФС и пенопластов на их основе возможно использование следующих классов химических соединений: спиртов, кетонов, аминов, сульфидов.

Проведены исследования по выбору стабилизирующей добавки, способствующей увеличению срока хранения КФС, с применением химических соединений, представляющих каждый из классов обоснованных веществ. Показано, что наиболее эффективной стабилизирующей добавкой, среди изученных для КФС, является тетраметилтиурамдисульфид – промышленный продукт, производимый под названием тиурам Д.

Дополнительное введение воды в состав КФС позволяет существенным

образом уменьшить эффективную концентрацию стабилизирующей добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альперин В.Д., Бородкина Н.И., Болдина Л.А. Карбаминоформальдегидные пенопласты. : сб. Современные проблемы химии и химической промышленности, М. : НИИТЭХИМ, 1984. Вып. 14. 169 с.
2. Способ получения карбаминоформальдегидной смолы для производства пенопласта : пат. 2249015 Рос. Федерация, заявл. 27.11.2004, опубл. 27.03.2005, МПК⁷ С 2/27.03.
3. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М.: Химия, 1978. 296 с.
4. Седунов С.Г., Ступникова М.П., Тараскин К.А. Оценка перспективных направлений проведения исследований в области создания новых материалов с акустическими свойствами // Электронный научный журнал «Молекулярные технологии». 2009. Т. 3. С. 80 – 97. URL: <http://www.niipa.ru/journal/articles/5.pdf>
5. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Синтетические смолы в деревообработке. Справочник. М. : Лесная промышленность, 1979. 208 с.
6. Цветков В.Е., Карпова Т.Н. Исследование технологических свойств модифицированных карбаминоформальдегидных смол // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. № 5. С. 16 – 17.
7. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М. : Химия, 1981. 368 с.
8. Способ получения карбаминоформальдегидной смолы : пат. 2305685 Рос. Федерация, заявл. 09.11.2005, опубл. 10.09.2007, Бюлл. № 25.
9. Способ получения карбаминоформальдегидной смолы : пат. 2174523 Рос.

- Федерация, заявл. 10.04.2000, опубл. 10.10.2001, МПК⁷ С 1/10, 09.
10. Способ получения карбаминоформальдегидной смолы : пат. 2136703 Рос. Федерация, заявл. 29.08.1997, опубл. 10.09.1999, МПК⁷ С 1/10, 09.
11. Лосев И.П., Петров Г.С. Химия искусственных смол. М. – Л.: ГНТИХЛ, 1951. 432 с.
12. Кожевников Д.А., Угрюмов С.А. Оценка работы адгезии клеевых композиций на основе карбаминоформальдегидного олигомера, модифицированного спиртами, применительно к производству древесных плит. // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. № 12. С. 26 – 29.
13. Семенов Н.Н. Цепные реакции. М.: Химия, 1986. 534 с.
14. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.И. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
15. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, 1997. 286 с.
16. Горбунов Б. Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 518 с.