

Marcin Włoch<sup>1</sup>, Kazimierz Dąbrowski<sup>2</sup>, Urszula Ostaszewska<sup>2</sup>, Janusz Datta<sup>2\*</sup>

## Przeciwutleniacze stosowane w produkcji wyrobów gumowych

### Część I. Procesy starzenia gumy i obecnie stosowane przeciwutleniacze – przegląd, korzyści i zagrożenia

Materiały gumowe ulegają procesom zużycia i starzenia, które początkowo obniżają ich jakość, a w efekcie uniemożliwiają dalsze użytkowanie wyrobów ze względu na pogorszenie właściwości mechanicznych. Zapobieganie procesom degradacji materiałów gumowych obejmuje stosowanie środków przeciwstarzeniowych, takich jak przeciwutleniacze lub antyozonanty. Przedstawiona praca przeglądowa stanowi pierwszą część artykułu dotyczącego przeciwutleniaczy zalecanych do produkcji wyrobów gumowych. Omówiono procesy starzenia gumy oraz rodzaje obecnie używanych przeciwutleniaczy, uwzględniając korzyści i zagrożenia wynikające z ich stosowania.

**Słowa kluczowe:** degradacja, starzenie gumy, przeciwutleniacze.

## Antioxidants used in production of rubber products

### Part I. Ageing of rubber and currently used antioxidants – review, benefits and risks

The wear and ageing processes of rubber materials at first limit and then make using them impossible due to worsening of mechanical properties. The ageing prevention relates to the use of antidegradants like antioxidants or antiozonants. Presented review is the first part of work connected with antioxidants dedicated to produce rubber elements. The ageing process of rubber, currently used antioxidants, benefits and risks connected with using them were described.

**Keywords:** degradation, ageing of rubber, antioxidants.

## 1. Wprowadzenie

Degradacja polimerów jest procesem rozpadu związków wielkocząsteczkowych na mniejsze fragmenty pod wpływem czynników fizycznych (podwyższonej temperatury, promieniowania świetlnego, fal

ultradźwiękowych lub naprężeń mechanicznych), chemicznych (tlenu, ozonu, wody, kwasów, zasad i innych) i biologicznych (np. bakterii czy grzybów). Procesy degradacji polimerów są procesami złożonymi, obejmującymi na ogół oddziaływanie kilku z wymienionych powyżej czynników [1–3].

<sup>1</sup>Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

<sup>2</sup>Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

\*e-mail: j.datta@impib.pl

**Dr hab. inż. Janusz Datta** ukończył studia w 1988 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Na tej samej uczelni w 2000 roku uzyskał stopień doktora nauk technicznych z Technologii Chemicznej, a stopień doktora habilitowanego uzyskał w 2012 roku. Obecnie pracuje na stanowisku profesora nadzwyczajnego w Politechnice Gdańskiej (Katedra Technologii Polimerów) oraz w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (Oddział Elastomerów i Technologii Gumy). Obszary zainteresowań naukowych: synteza reaktywnych (bio)polioli, elastomery (bio)poliuretanowe, recykling chemiczny, kompozyty gumowe.



Każdy materiał polimerowy ulega procesom zużycia i starzenia, które początkowo powodują pogorszenie właściwości polimeru, a w efekcie uniemożliwiają dalsze użytkowanie wyrobu. Procesy zużycia i starzenia polimerów zależą od warunków pracy materiału, a w szczególności od częstości i intensywności oddziaływania takich czynników, jak naprężenia mechaniczne, podwyższona temperatura czy promieniowanie ultrafioletowe [1–3].

Podczas przetwórstwa materiał polimerowy jest narażony na krótkotrwałe działanie m.in. wysokiej temperatury, sił ścinających, tlenu lub wilgoci. Natomiast podczas użytkowania materiał jest narażony na długotrwałe działanie promieniowania UV, światła widzialnego, czynników biologicznych (bakterie, grzyby, roztocza itp.), tlenu, wilgoci, a także – w zależności od warunków użytkowania – również innych niszczących oddziaływań, takich, jak temperatura, ogień, naprężenia, cykliczne odkształcenia, uszkodzenia mechaniczne i in. [1–3].

## 2. Procesy starzenia gumy i środki przeciwstarzeniowe

Starzenie gumy jest to proces polegający na zmianie właściwości fizykochemicznych i mechanicznych gumy (związany z degradacją struktury chemicznej) pod wpływem działania takich czynników, jak: tlen, ozon, podwyższona temperatura, promieniowanie świetlne, promieniowanie UV, promieniowanie jonizujące itp. Czynniki wpływające na szybkość starzenia gumy przedstawiono na Rysunku 1. Czynniki przyspieszające starzenie gumy (ze względu na przyspieszenie reakcji z tlenem występującym w powietrzu) to podwyższona temperatura, promieniowanie świetlne, obecność jonów metali o zmiennej wartościowości oraz stałe lub cykliczne naprężenia mechaniczne [4]. Porównanie odporności na czynniki atmosferyczne oraz działanie tlenu i ozonu

### CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA SZYBKOŚĆ PROCESÓW STARZENIA GUMY

#### (A) STRUKTURA CHEMICZNA MATERIAŁU GUMOWEGO

- typ kauczuku stanowiącego podstawę wulkanizatu,
- struktura wiązań poprzecznych (sieciujących) pomiędzy łańcuchami kauczuku (zależna od zastosowanego zespołu wulkanizacyjnego),
- gęstość usieciowania zależna od struktury kauczuku i ilości środka wulkanizującego,
- zawartość wiązań podwójnych po procesie wulkanizacji.

#### (B) RODZAJ I ILOŚĆ NAPEŁNIACZY

#### (C) RODZAJ I ILOŚĆ ŚRODKÓW PRZECIWSTARZENIOWYCH (przeciwutleniaczy, antyozonantów i fotostabilizatorów)

Rys. 1. Czynniki wpływające na szybkość starzenia gumy

Fig. 1. Factors influenced on rubber ageing rate

Tabela 1. Porównanie odporności na czynniki atmosferyczne oraz działanie tlenu i ozonu wulkanizatów wybranych kauczuków [5]

Table 1. Comparison of weather, oxygen and ozone resistance for different types of rubber vulcanizates [5]

Właściwość	NR	BR	SBR	NBR	CR	EPDM	MVQ	FKM
odporność na czynniki atmosferyczne	D	D	D	C	B	A	A	A
odporność na działanie tlenu	D	B	C	C	B	A	A	A
odporność na działanie ozonu	E	E	E	D	B/C	A	A/B	A

Skala właściwości: A – bardzo dobra, B – dobra, C – mierna, D – słaba, E – niezadowalająca

Kauczuki: NR – kauczuk naturalny, BR – kauczuk butadienowy, SBR – kauczuk butadienowo-styrenowy,

NBR – kauczuk butadienowo-nitrylowy, CR – kauczuk chloroprenowy, EPDM – kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy,

MVQ – kauczuk metylowinylosilikonowy, FKM – kauczuk fluorowy

**Tabela 2.** Mechanizm starzenia i zmiany właściwości zachodzące podczas starzenia wulkanizatów różnego typu  
**Table 2.** Mechanism of ageing and changes of properties for different types of vulcanizates

Typ wulkanizatów	Mechanizm i zmiany zachodzące podczas starzenia wulkanizatów
wulkanizaty na podstawie kauczuku naturalnego (NR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• degradacja łańcuchów usieciowanego kauczuku</li> <li>• znaczne obniżenie wytrzymałości na rozciąganie</li> <li>• zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu i odkształcenia trwałego po zerwaniu (szczególnie w podwyższonej temperaturze)</li> </ul>
wulkanizaty na podstawie kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) i niektórych innych kauczuków syntetycznych (np. NBR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• możliwość dalszego sieciowania</li> <li>• zwiększenie sztywności materiału (modułu sprężystości)</li> <li>• zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu</li> </ul>

wulkanizatów na podstawie wybranych kauczuków przedstawiono w Tabeli 1, natomiast opis zmian właściwości w wyniku starzenia zaprezentowano w Tabeli 2.

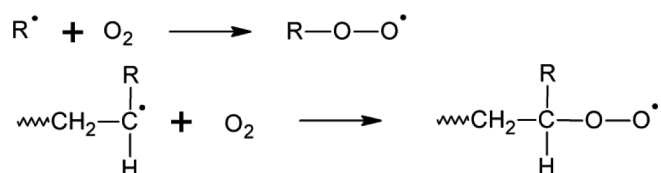
Proces starzenia gumy w warunkach normalnych jest procesem powolnym, dlatego badania mające na celu ocenę odporności danego materiału na starzenie najczęściej są realizowane w warunkach przyspieszonego starzenia, tj. pod wpływem intensywnego działania jednego lub kilku czynników powodujących starzenie w sztucznie wytworzonym środowisku (np. intensywne oddziaływanie podwyższonej temperatury z udziałem tlenu) [1, 4]. Przyspieszone starzenie gumy może być realizowane jako badanie odporności na działanie ciepła, ozonu lub światła. Badania tego typu są wykonywane w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (m.in. w Laboratorium Badawczym LABGUM w Oddziale Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie).

### 3. Przeciwutleniacze stosowane w przemyśle gumowym

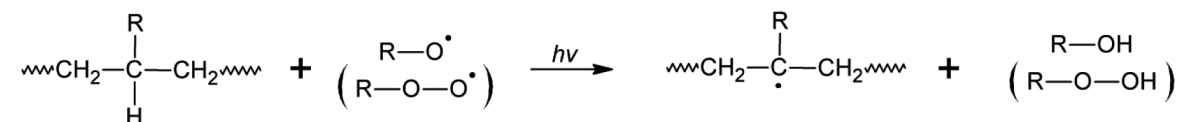
#### 3.1. Ogólna charakterystyka przeciwutleniaczy oraz mechanizmu ich działania

Degradacja oksydacyjna z udziałem tlenu cząsteczkowego znajdującego się w powietrzu związana jest z reakcjami wolnych rodników lub makrorodników (Rysunek 2). W wyniku reakcji tlenu cząsteczkowego z wolnym rodnikiem tworzy się rodnik nadtlenkowy (ROO•). Utworzony rodnik może bardzo łatwo

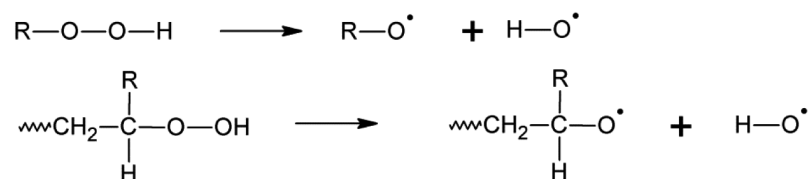
Reakcja wolnego rodnika z cząsteczką tlenu z utworzeniem rodnika nadtlenkowego



Reakcja rodnika tlenkowego (lub nadtlenkowego) z makrocząsteczką



Rozpad wodoronadtlenku z utworzeniem rodnika tlenkowego i hydroksylowego



**Rys. 2.** Mechanizm tworzenia rodników nadtlenkowych (ROO•) i tlenkowych (RO•) z udziałem tlenu cząsteczkowego z powietrza [6, 7]

**Fig. 2.** Mechanism of formation of peroxide (ROO•) and oxide (RO•) radicals during the reaction of free radical with oxide presented in the air [6, 7]

oderwać proton z makrocząsteczki, co prowadzi do powstania wodoronadtlenku (ROOH) i makrorodnika. Grupy wodoronadtlenkowe łatwo ulegają dysocjacji termicznej lub fotochemicznej z utworzeniem rodnika tlenkowego (RO•) i hydroksylowego (HO•). Rodnik tlenkowy może również oderwać proton z makrocząsteczki polimeru [6, 7].

Przeciwutleniacze, zwane również antyoksydantami, to substancje dodawane w niewielkich ilościach do materiałów polimerowych (w tym elastomerów), w celu spowolnienia lub całkowitego zatrzymania procesów utleniania. Zasada ich działania polega na tym, że cząsteczki przeciwutleniacza reagują z tlenem lub jego związkami szybciej niż makrocząsteczki chronionej osnowy polimerowej, tym samym chroniąc jej strukturę chemiczną przed degradacją.

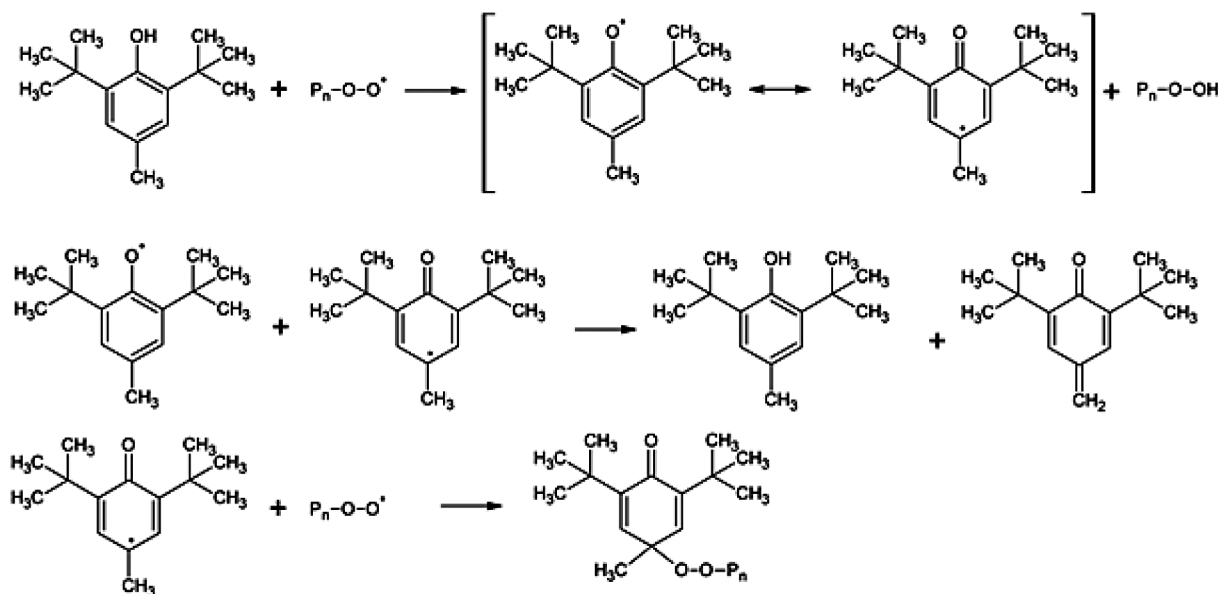
Ze względu na mechanizm działania rozróżnia się przeciwutleniacze I rodzaju, tzw. zmiatacze wolnych rodników (wychwytyjące wolne rodniki), oraz przeciwutleniacze II rodzaju (rozkładające nadtlarki).

Działanie przeciwutleniaczy I rodzaju polega na dostarczaniu elektronu lub atomu wodoru do reaktywnego rodnika alkilowego lub nadtlarkowego obecnego w ośrodku polimerowym, w wyniku czego cząsteczka antyoksydantu utlenia się do stabilizowanego rezonansowo rodnika. Rodnik ten jest trwały w stopniu wystarczającym, by nie wchodzić w reakcje następcze z łańcuchami chronionego polimeru, dzięki czemu przerwany zostaje autokatalityczny proces wolnorodnikowy (Rysunek 3). Przeciwutleniaczami I rodzaju są fenole i aminy o dużej zawadzie sterycznej, np. 2,6-di-*tert*-butylofenol, pochodne 2,2,4-trimetylochinoliny, alkiłowane difenyloaminy i *p*-fenyldiaminy [1–3, 6–10].

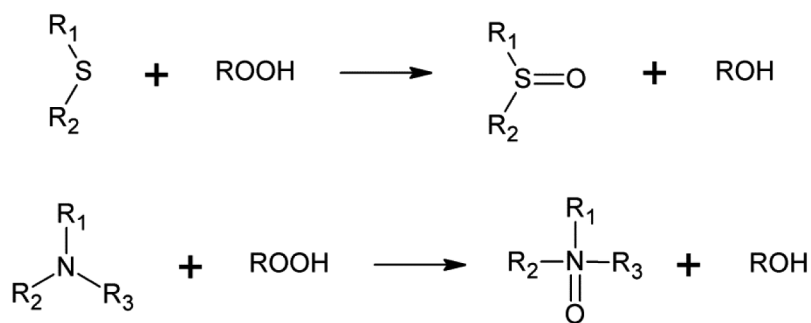
Działanie przeciwutleniaczy II rodzaju polega na reakcji antydegradantu z wodoronadtlenkami powstającymi w reakcjach wolnorodnikowych (Rysunek 4). Nadtlarki organiczne biorą udział w etapie propagacji reakcji łańcuchowej, dlatego ich selektywne usunięcie z osnowy polimerowej przerywa bieg reakcji utleniania. Do antyoksydantów tego rodzaju zaliczają się związki fosforu(III), azotu(III) oraz związki siarki(II), m.in. fosfiny, estry alkiłowe kwasu fosforowego(III), merkaptany i tioldipropioniany [1–3, 6–10].

Ze względów aplikacyjnych jest pożądane, aby przeciwutleniacz – niezależnie od dużej reaktywności – charakteryzował się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak odporność termiczna, rozpuszczalność i mobilność w strukturze polimeru, mała prężność par, mało intensywne zabarwienie, kompatybilność z innymi substancjami stosowanymi podczas wyrobu materiału polimerowego. Niektóre z tych właściwości są sobie przeciwstawne, dlatego też nie istnieje jeden uniwersalny przeciwutleniacz o optymalnych właściwościach. Żaden z przeciwutleniaczy nie przeciwdziała w jednakowym stopniu wszystkim różnorodnym procesom degradacji polimerów, dlatego w praktyce są stosowane mieszaniny różnych przeciwutleniaczy I i II rodzaju, odpowiednio dobrane pod kątem wzajemnego uzupełniania się w działaniu [1–3].

O tym, jak bardzo ważne dla zapewnienia wydłużonego czasu użytkowania jest stosowanie przeciwutleniaczy w przypadku wulkanizatów kauczuku naturalnego, świadczą m.in. wyniki badania właściwości mechanicznych (Tabela 3) oraz zmian struktury chemicznej (Rysunek 5) wulkanizatów (niezawierających antydegradantów) poddanych przyspieszonemu starzeniu



Rys. 3. Mechanizm działania wybranego zmiatacza wolnych rodników, tj. BHT [7]  
Fig. 3. Action mechanism of selected free radical scavenger, i.e. BHT [7]



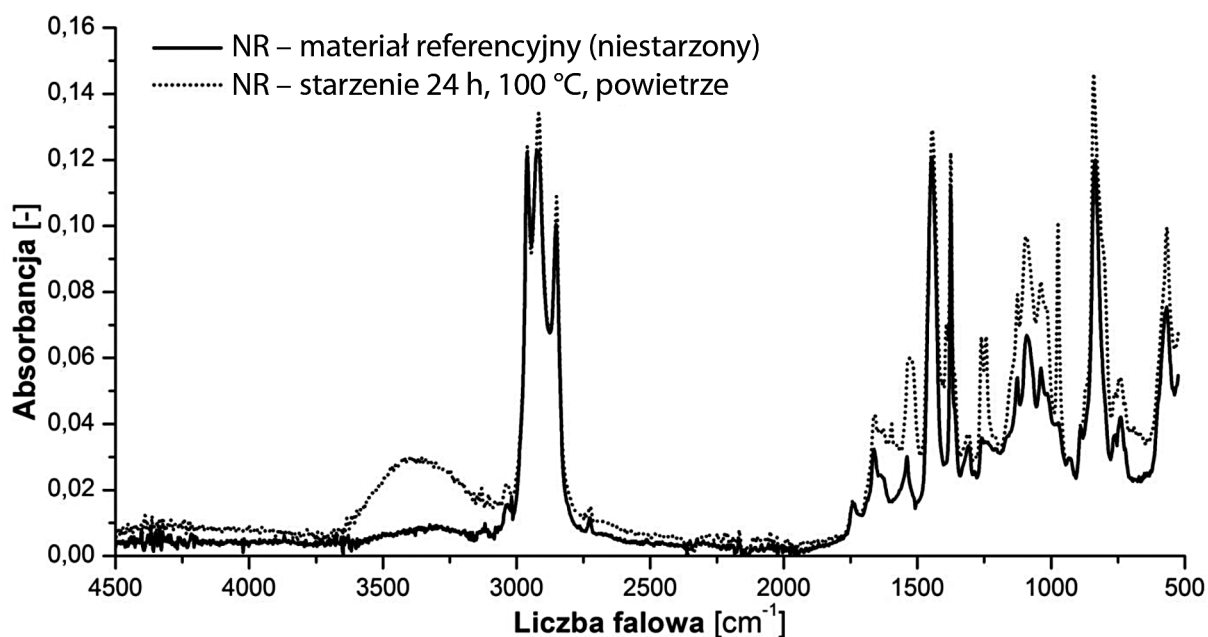
**Rys. 4.** Mechanizm działania przeciwutleniaczy, które powodują rozkład wodoronadtlenków [6, 7]

**Fig. 4.** Action mechanism of antioxidants which caused hydroperoxide decomposition [6, 7]

**Tabela 3.** Wpływ czasu starzenia (100 °C, atmosfera powietrza) na wybrane właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku naturalnego niezawierających antydegradantów

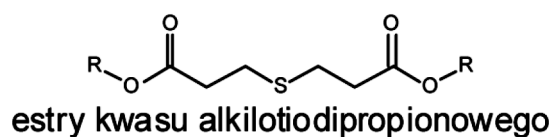
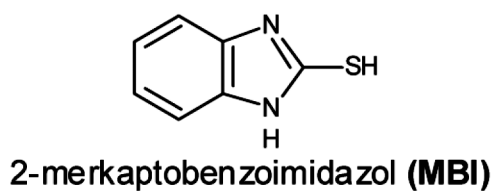
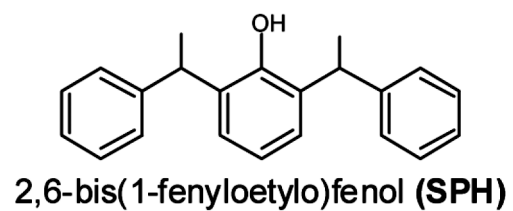
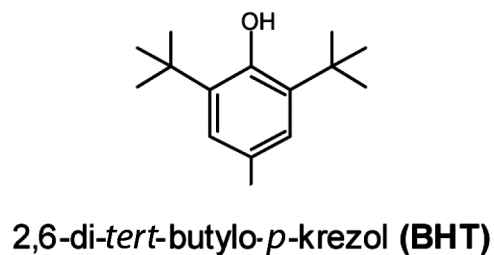
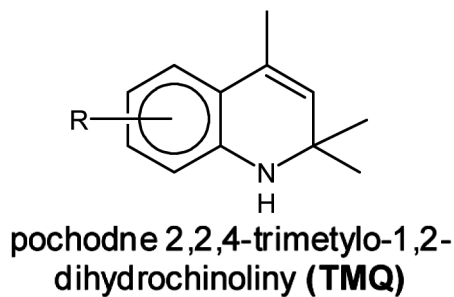
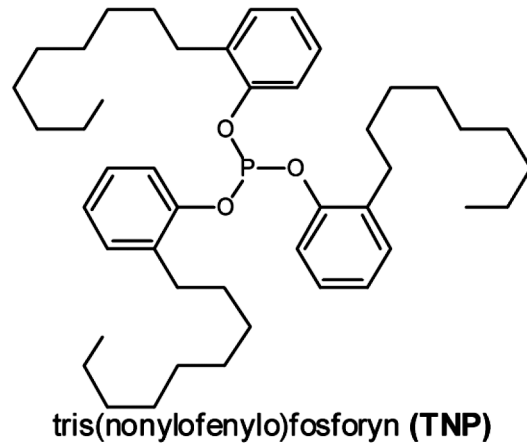
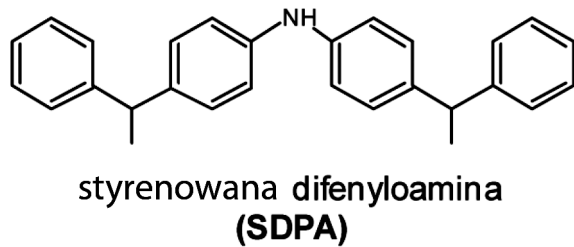
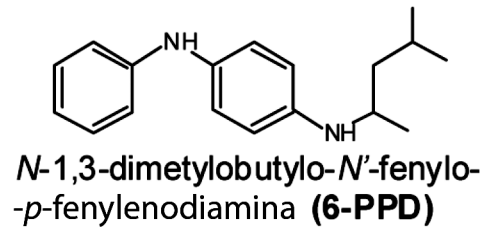
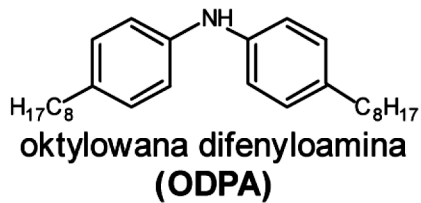
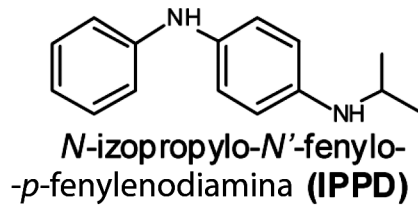
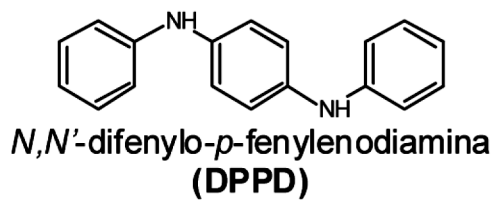
**Table 3.** Influence of ageing time (100 °C, air atmosphere) on the selected mechanical properties of natural rubber vulcanizates prepared without using antidegradants

Czas starzenia	Wytrzymałość na rozciąganie $T_{S_b}$ [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu $\epsilon_b$ [%]	Twardość $H$ [°Sh A]
Ref.	25,7 ± 0,1	611,0 ± 9,8	37,1 ± 0,3
24 h	2,4 ± 0,3	263,9 ± 16,0	36,5 ± 0,4
48 h	1,1 ± 0,1	162,0 ± 2,2	34,4 ± 0,3



**Rys. 5.** Widma FTIR wulkanizatów kauczuku naturalnego niezawierających antydegradantów: niestarzonych i starzonych 24 h w 100 °C w atmosferze powietrza

**Fig. 5.** FTIR spectra of natural rubber vulcanizates non-aged and aged (24 h, 100 °C, air atmosphere)



**Rys. 6.** Przeciwutleniacze najczęściej stosowane w produkcji wyrobów gumowych  
**Fig. 6.** Antioxidants widely used in the production of rubber products

w atmosferze powietrza (100 °C, 24 i 48 h). Przedstawione wyniki wskazują, że wiązania podwójne pozostałe w wulkanizacji NR w podwyższonej temperaturze i dostępie tlenu z powietrza ulegają utlenieniu (degradacji struktury chemicznej wulkanizatu), co pociąga za sobą m.in. pogorszenie właściwości obserwowane w statycznej próbie rozciągania.

### 3.2. Przeciwutleniacze stosowane w produkcji wyrobów gumowych

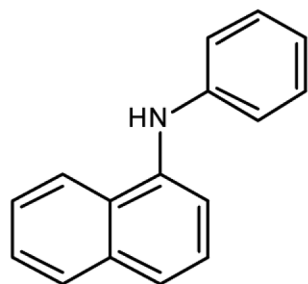
W przemyśle gumowym najczęściej stosowane są przeciwutleniacze aminowe, do których zalicza się pochodne diaryloaminy, *p*-fenylenodiaminy, podstawione fenole oraz pochodne 2,2,4-trimetylo-1,2-dihydrochinoliny [1–3, 10]. Strukturę chemiczną wybranych przeciwutleniaczy stosowanych w produkcji wyrobów gumowych przedstawiono na Rysunku 6.

Przeciwutleniacze aminowe są najbardziej aktywnymi przeciwutleniaczami I rodzaju. Jakkolwiek mechanizm reakcji prowadzących do wychwytywania wolnych rodników nie jest jeszcze w pełni poznany, wiadomo jednak, że drugorzędowe aminy reagują łatwo z rodnikami nadtlenkowymi, a powstający w ten sposób rodnik aminyloxy jest stosunkowo stabilny – dzięki temu etap propagacji reakcji wolnorodnikowej zostaje przerwany. Wadą przeciwutleniaczy aminowych jest

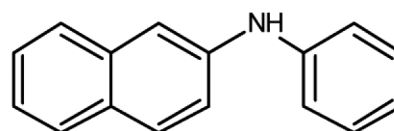
ki nadtlenkowe powstające w toku reakcji wolnych rodników z tlenem. Dzięki temu zapewniają one dobrą ochronę przed utlenianiem i degradacją termiczną. Najbardziej znanymi związkami tego rodzaju są fenylo- $\alpha$ -naftyloamina (PAN), fenylo- $\beta$ -naftyloamina (PBN), oktylowana difenyloamina (ODPA) i styrenowana difenyloamina (SDPA). W zależności od rozmiaru podstawników przy atomie azotu zmieniają się właściwości fizykochemiczne DPA, w tym zwłaszcza ich skłonność do migracji na powierzchnię wyrobu [1–3]. Przeciwutleniacze PAN i PBN (Rysunek 7) są obecnie wycofywane z użytku ze względu na prawdopodobną kancerogenność [10].

**Pochodne *p*-fenylenodiaminy (PPD)**, czyli związki podstawione na atomach azotu, są najbardziej aktywnymi przeciwutleniaczami, antyozonantami oraz antydegradantami przeciwdziałającymi destrukcji zmęczeniowej polimerów. Zwiększają one energię aktywacji reakcji ozonu z polimerem, dzięki czemu jego degradacja w stanie statycznym następuje dopiero po dłuższym czasie. Najczęściej stosowanymi w praktyce PPD są: *N,N'*-di- $\beta$ -naftylo-*p*-fenylenodiamina (DNPD), *N,N'*-ditolilo-*p*-fenylenodiamina (DTPD), *N,N'*-difenylo-*p*-fenylenodiamina (DPPD), *N*-izopropyl-*N'*-fenylo-*p*-fenylenodiamina (IPPD) oraz *N*-1,3-dimetylobutylo-*N'*-fenylo-*p*-fenylenodiamina (6-PPD) [1–3].

**Pochodne 2,2,4-trimetylo-1,2-dihydrochinoliny (TMQ)** są bardzo skutecznymi inhibitorami utleniania tlenem cząsteczkowym oraz oddziałują z kationami



fenylo- $\alpha$ -naftyloamina (PAN)



fenylo- $\beta$ -naftyloamina (PBN)

**Rys. 7.** Przeciwutleniacze wycofywane z użytku w przemyśle gumowym ze względu na prawdopodobną kancerogenność

**Fig. 7.** Antioxidants with discontinued usage in the rubber industry due to probable carcinogenic character

natomiast fakt, że należą one do tzw. antydegradantów płamiących, co oznacza, że ze względu na ich intensywne zabarwienie może dochodzić do powstawania przebarwień na powierzchni materiałów polimerowych (szczególnie podczas reakcji z tlenem), co stanowi problem w przypadku wyrobów o jasnej barwie [1–3, 10].

**Diaryloaminy (DPA)** to drugorzędowe aminy aromatyczne bardzo skutecznie wychwytyjące rodni-

metali mogącymi występować w osnowie polimerowej i przyczyniać się do jej degradacji. Ważną zaletą TMQ jest niewielka skłonność do wykwitania (powodująca zmniejszone płamienie) oraz dobra kompatybilność z nadtlenkowymi inicjatorami polimeryzacji wolnorodnikowej. Wadą związku jest natomiast słaba ochrona przed degradacją zmęczeniową oraz zupełny brak ochrony przed działaniem ozonu [1–3].

### 3.3. Wybór odpowiedniego przeciwutleniacza

Wybór odpowiedniego przeciwutleniacza do produkcji danego wyrobu gumowego powinien opierać się na wszechstronnej analizie wszystkich czynników, takich jak właściwości barwiące i plamiące, lotność, rozpuszczalność, stabilność chemiczna, stan skupienia, wymagana zawartość dla uzyskania pożądaných właściwości, cena, oddziaływanie na zdrowie człowieka (właściwości uczulające, toksyczność i kancerogenność) oraz oddziaływanie na środowisko. Niezwykle istotne jest również właściwe zidentyfikowanie warunków pracy wyrobu gumowego, tj. oddziaływania czynników fizycznych i chemicznych: temperatury, tlenu, ozonu, warunków środowiskowych, wody, pary wodnej, naprężeń mechanicznych (statycznych, dynamicznych i cyklicznych) i innych [1–3, 10].

### 3.4. Korzyści i zagrożenia wynikające ze stosowania przeciwutleniaczy w przemyśle gumowym

Niewątpliwie najważniejszą zaletą stosowania przeciwutleniaczy w produkcji wyrobów gumowych jest znacznie wydłużony czas użytkowania wyrobów otrzymanych z ich udziałem. Część z aktualnie stosowanych przeciwutleniaczy ma charakter związków wielofunkcyjnych, co oznacza zapewnienie, poza odpornością na działanie tlenu, również odporności na działanie ozonu, przyspieszenie procesu wulkanizacji oraz nadanie odporności na degradację wskutek zmęczenia materiału [1–3, 10].

Niestety, znaczna część obecnie stosowanych zarówno przeciwutleniaczy (szczególnie aminowych i chinolin), jak i przyspieszaczy wulkanizacji (szczególnie tiuramów) wywołuje u wielu ludzi reakcje alergiczne, głównie alergiczne kontaktowe zapalenie skóry. W przypadku przeciwutleniaczy z grupy pochodnych *p*-fenylenodiaminy dość często obserwuje się tzw. alergię krzyżową, która polega na występowaniu reakcji alergicznych jednocześnie na co najmniej dwa alergeny o zbliżonej budowie chemicznej [11–16]. Należy mieć na uwadze, że z przeciwutleniaczami i zawierającymi je wyrobami gumowymi mają styczność pracownicy przemysłu gumowego (produkcja mieszanek i przedmieszek, opon, dętek, uszczelk,

węży, pasów transmisyjnych i in.), wulkanizatorzy, kierowcy, mechanicy samochodowi, monterzy, ślusarze i rolnicy; występujące u nich alergie mają charakter zawodowy i zgodnie ze stopniem narażenia dotyczą głównie mężczyzn. Z literatury medycznej znane są również pojedyncze przypadki wystąpienia tzw. uczuleń pozazawodowych, które wystąpiły w kontakcie z maską dla płetwonurków czy obuwem ze sztucznej skóry i innych. Przeciwutleniaczy aminowych nie zawiera guma wchodząca w skład odzieży oraz guma rękawiczek chirurgicznych [11–13].

W Polsce reakcje alergiczne są obserwowane głównie w przypadku takich przeciwutleniaczy jak *N*-izopropyl-*N'*-fenylo-*p*-fenylenodiamina, *N*-cykloheksylo-*N'*-fenylo-*p*-fenylenodiamina, *N,N'*-difenylo-*p*-fenylenodiamina, *N,N'*-di- $\beta$ -naftylo-*p*-fenylenodiamina [11].

Ponadto część przeciwutleniaczy jest podejrzewana o działanie kancerogenne (np. fenylo- $\alpha$ -naftyloamina (PAN) czy fenylo- $\beta$ -naftyloamina (PBN)) i z tego powodu została wycofana lub jest wycofywana z użycia [10].

### 3.5. Importerzy i dystrybutorzy przeciwutleniaczy w Polsce

Do najważniejszych importerów i dystrybutorów przeciwutleniaczy należą: BRENNTAG (ODPA IPPD, 6PPD, TMQ, woski antyozonowe), PPH STANDARD (TMQ, IPPD, 6PPD, ODP, MMBI i inne), Torimex-Chemicals Ltd. Sp. z o.o. (TMQ, 6PPD, IPPD, BHT, ODP, MBI, MMBI i inne), Chemical Worldwide Business S.A. (IPPD, 6PPD, TMQ), ELTREX Sp. z o.o. (TBHQ, BHT, DPPD i wiele innych), Konimpex Sp. z o.o. (produkty marki Rubbex) i inne.

## 4. Podsumowanie

Stosowane obecnie w przemyśle gumowym przeciwutleniacze pozwalają na znaczne wydłużenie czasu użytkowania wyrobów w odniesieniu do odporności na działanie tlenu, ale również w niektórych przypadkach (środki wielofunkcyjne) także odporności na działanie ciepła, ozonu czy cyklicznych naprężeń. Zapewnienie odporności na utlenianie polega na szybszej reakcji wolnych rodników z cząsteczką przeciwutleniacza w porównaniu z reakcją z makrocząsteczkami elastomeru. Odpowiedni dobór przeciwutleniacza, uwzględniający jego właściwości, jak i warunki pracy wyrobu, pozwala na osiągnięcie zamierzonej trwałości gotowego produktu.



Obecnie wykorzystywane przeciwutleniacze są otrzymywane z substancji pochodzenia petrochemicznego, a ich główną wadą jest toksyczność dla człowieka i środowiska przyrodniczego. Rozwiązaniem tych problemów mogą być ekologiczne antydegradanty otrzymywane z substancji pochodzenia naturalnego, które zostaną opisane w kolejnej części artykułu przeglądowego.

## Literatura

1. *Guma. Poradnik inżyniera i technika*, WNT, Warszawa 1981.
2. *Poradnik technologa gumy*, IPGum "STOMIL", Piastów 2003.
3. *Ogólna technologia gumy*, WNT, Warszawa 1972.
4. *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2000.
5. Saechtling H., *Tworzywa Sztuczne. Poradnik*, WNT, Warszawa 2007.
6. Rabek J.F., *Współczesna wiedza o polimerach*, PWN, Warszawa 2013.
7. Szlezyngier Z., Brzozowski Z.K., *Tworzywa Sztuczne. Tom III. Środki pomocnicze i specjalne zastosowanie polimerów*, FOSZE, Rzeszów 2012.
8. Tener R.F., Holt W.L., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1935, **14**, 667–684.
9. Komethi M., Othman N., Ismail H., Sasidharan S., *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**, 1490–1500.
10. *Antioxidants – ETechnical Note*, NOCIL LIMITED, Mumbai, India 2010.
11. Kieć-Świerczyńska M., *Alergia*, 2011, **4**, 40–43.
12. Kieć-Świerczyńska M., *Medycyna Pracy*, 1994, **45**, 303–309.
13. Kieć-Świerczyńska M., *Medycyna Pracy*, 1994, **45**, 393–398.
14. *Fisher's Contact Dermatitis*, BC Decker Inc. Hamilton, Ontario 2008.
15. *Andrews' Diseases of the Skin: Clinical Dermatology*, Elsevier, Philadelphia 2015.
16. Hintzenstern J., Heese A., Koch H.U., Peters K.P., Hornstein O.P., *Contact Dermatitis*, 1991, **24**, 244–252.

Instytut: IMFiB, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie oferuje:

## PORADNIK TECHNOLOGA GUMY



„Poradnik Technologa Gumy” stanowi polski przekład książki „Rubber Technologist's Handbook”. Jest to pierwsza tego rodzaju pozycja w języku polskim od czasu wydania w 1981 r. książki „Guma – Poradnik Inżyniera i Technika”.

Poradnik ten jest przeznaczony dla szerokiego kręgu odbiorców, zarówno praktyków zatrudnionych w zakładach przemysłu gumowego, projektantów maszyn i urządzeń oraz obiektów budowlanych, jak i osób, które chcą dopiero poznać zagadnienia technologii i stosowania gumy. Będzie on również przydatny dla studentów kierunków chemicznych, mechanicznych, budowy maszyn itp.

Cena jednego egzemplarza 157,50 zł (w tym 5% VAT). Do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki.

### Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników  
 Oddział Elastomerów i Technologii Gumy  
 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30  
 e-mail: u.pawłowska@impib.pl  
 fax: (22) 723 71 96, tel. (22) 723 60 25 do 29 wew 289