

Marcin Włoch¹, Ewa Głowińska¹, Urszula Ostaszewska², Janusz Datta^{2,*}

Przeciwutleniacze stosowane w produkcji wyrobów gumowych

Część II. Obecne kierunki badań ze szczególnym uwzględnieniem przeciwutleniaczy polimerycznych oraz przeciwutleniaczy otrzymanych z użyciem substancji pochodzenia naturalnego

Powszechnie wykorzystywane w przemyśle gumowym przeciwutleniacze są substancjami otrzymywanymi ze źródeł pochodzenia petrochemicznego i wykazują działanie toksyczne względem człowieka i środowiska naturalnego. Projektowanie nowoczesnych przeciwutleniaczy powinno zatem skupiać się na zminimalizowaniu wad obecnie stosowanych przeciwutleniaczy. Przedstawiona praca obejmuje przegląd literatury z lat 2000–2017 w zakresie nowoczesnych przeciwutleniaczy ze szczególnym uwzględnieniem polimerycznych przeciwutleniaczy petrochemicznych oraz przeciwutleniaczy pochodzenia naturalnego (lub zsyntezowanych z użyciem substancji pochodzenia naturalnego).

Słowa kluczowe: guma, starzenie gumy, nowoczesne przeciwutleniacze, przeciwutleniacze pochodzenia naturalnego, przeciwutleniacze polimeryczne petrochemiczne.

Antioxidants used in production of rubber elements

Part II. Current trends with special interest in polymeric antioxidants and antioxidants synthesized using bio-based substances

Commonly used in the rubber industry antioxidants are substances derived from petrochemical resources and possess toxicity for human and environment. Designing of novel antioxidants should be connected with the elimination of disadvantages of currently used antioxidants. Presented work contains literature review from 2000 to 2017 in the area of modern antioxidants with the special focus on the polymeric petrochemical antioxidants and bio-based antioxidants (or synthesized using bio-based substances).

Keywords: rubber, ageing of rubber, novel antioxidants, bio-based antioxidants, polymeric petrochemical antioxidants.

¹Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
²Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumi, 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 Gumi). Obszary zainteresowań naukowych: synteza reaktywnych (bio)polioli, elastomery (bio)poliuretanowe, recykling chemiczny, kompozyty gumowe.



1. Wprowadzenie

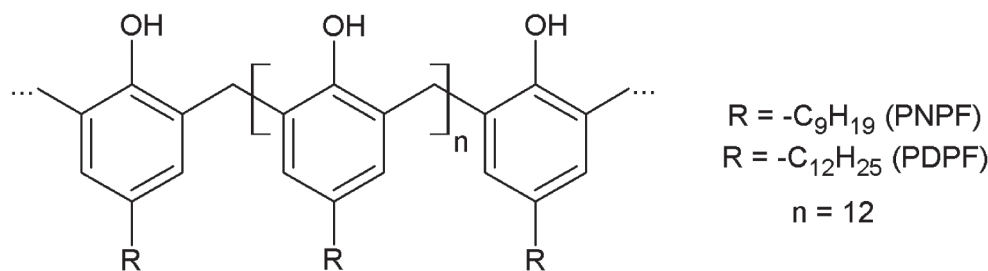
Pomimo że obecnie stosowane w przemyśle gumowym przeciwutleniacze zapewniają znaczne wydłużenie czasu użytkowania wyrobów, znaczna część z nich ma wady z technologicznego i środowiskowego punktu widzenia, m.in. wykorzystanie do syntezy surowców pochodzenia petrochemicznego, toksyczność dla człowieka i środowiska przyrodniczego, tendencja do migracji na powierzchnię i wymywania pod wpływem olejów lub wody [1]. Projektowanie nowych przeciwutleniaczy przeznaczonych dla przemysłu gumowego powinno zatem uwzględniać wyeliminowanie tych wad poprzez m.in. wykorzystanie w syntezie substancji pochodzenia naturalnego oraz zwiększenie ich masy molowej. Działania te spowodują odpowiednio zmniejszenie negatywnego oddziaływania na środowisko przyrodnicze i zdrowie ludzi (w tym pracowników przemysłu gumowego) ze względu na minimalizację migracji i wymywania przeciwutleniaczy z wyrobów gumowych, a tym samym obniżenie ryzyka niekontrolowanego uwalniania tych związków do środowiska. Zaprezentowana praca stanowi drugą część artykułu przeglądowego dotyczącego przeciw-

utleniaczy przeznaczonych do produkcji wyrobów gumowych i obejmuje przegląd aktualnej literatury (z lat 2000–2017) w zakresie nowoczesnych przeciwutleniaczy polimerycznych oraz wytwarzanych z użyciem substancji pochodzenia naturalnego, które stanowią odpowiedź na obecne problemy i wyzwania ze strony przemysłu gumowego [2].

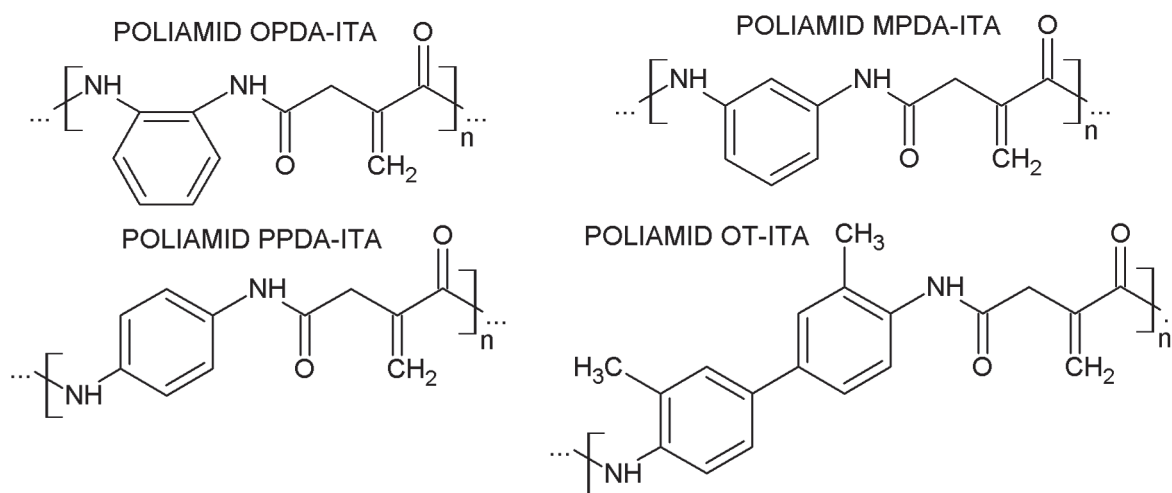
2. Nowe przeciwutleniacze do kauczuku naturalnego i kauczuków syntetycznych

2.1. Polimeryczne przeciwutleniacze otrzymane z wykorzystaniem substancji petrochemicznych

Wśród związków zaproponowanych jako polimeryczne przeciwutleniacze do kauczuku naturalnego i kauczuków syntetycznych wyróżnić można m.in. alkilowane żywice fenolowo-formaldehydowe [3], poliamidy [4, 5] oraz poliaminy aromatyczne [6–9]. Polimeryczne przeciwutleniacze w porównaniu z mało-



Rys. 1. Alkilowane żywice fenolowe
Fig. 1. Alkylated phenolic resins



Rys. 2. Struktura chemiczna poliamidów zsyntetyzowanych z użyciem kwasu itakonowego oraz wybranych diamin aromatycznych
Fig. 2. Chemical structure of polyamides synthesized using itaconic acid and selected aromatic diamines

cząsteczkowymi przeciwutleniaczami charakteryzują się większą kompatybilnością z polimerami, mniejszą tendencją do migracji na powierzchnię wyrobu oraz mniejszą podatnością na ekstrakcję pod wpływem wody czy olejów, co znacząco zwiększa efektywność i czas ich działania.

V.C. Malshe i in. [3] zsyntetyzowali żywice fenolowo-formaldehydowe przez polikondensację formaldehydu oraz nonylowanego fenolu (PNPF) i dodecyłowanego fenolu (PDPF) w środowisku kwasowym (Rys. 1). Otrzymane alkilowane żywice fenolowe zostały zastosowane jako przeciwutleniacze do kauczuku naturalnego (NR). Efektywniejsze działanie przeciwutleniające, mierzone jako zachowanie właściwości w statycznej próbie rozciągania po przyspieszonym starzeniu (w temperaturze 70°C przez 7 dni), zaobserwowano w przypadku wulkanizatów zawierających PNPF. Ponadto korzystniejsze wyniki badań uzyskano dla wulkanizatów zawierających PNPF i PDPF w porównaniu z wulkanizatem referencyjnym zawierającym komercyjny przeciwutleniacz, tj. styrenowany fenol (SPH).

E.A.M. Youssef i in. [4] zaproponowali użycie poliamidów jako przeciwutleniaczy do kauczuku naturalnego. Badacze zsyntetyzowali cztery poliamidy z użyciem kwasu itakonowego (ITA) oraz wybranych diamin aromatycznych, tj. *o*-fenylenodiaminy (OPDA), *m*-fenylenodiaminy (MPDA), *p*-fenylenodiaminy (PPDA) i *o*-toluidyny (OT). Struktura chemiczna wymienionych poliamidów została przedstawiona na Rysunku 2.

Otrzymane wulkanizaty poddano starzeniu cieplnemu (w temperaturze 90°C przez 2, 4, 6 i 7 dni) i określono m.in. właściwości w statycznej próbie rozciągania. Materiałami referencyjnymi w badaniach były wulkanizaty zawierające fenylo- β -naftyloaminę (PBN) oraz niezawierające przeciwutleniaczy (REF). Należy pamiętać, że obecnie PBN jest wycofywany z użycia ze względu na podejrzewaną kancerogenność.

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że efektywność zastosowanych przeciwutleniaczy maleje w szeregu:

PPDA-ITA > OT-ITA > MPDA-ITA > PBN > OPDA-ITA,

przy czym wszystkie z zawierających je wulkanizatów charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi po przyspieszonym starzeniu niż materiały niezawierające przeciwutleniaczy (REF). Mechanizm

działania zsyntetyzowanych przeciwutleniaczy związany jest z dezaktywacją rodników, co wynika z obecności sprzężonego układu wiązań podwójnych w pobliżu grupy aminowej (w ugrupowaniu amidowym) oraz odgałęzień bocznych ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) we fragmentach struktury pochodzących od kwasu itakonowego.

M.A. Abd El-Ghaffar i in. [5] zaproponowali również poliamidy (Rys. 3) otrzymane z kwasu maleinowego (MA) oraz *m*-fenylenodiaminy (MPDA) oraz *p*-fenylenodiaminy (PPDA) jako przeciwutleniacze do kauczuku naturalnego (NR) oraz kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR).

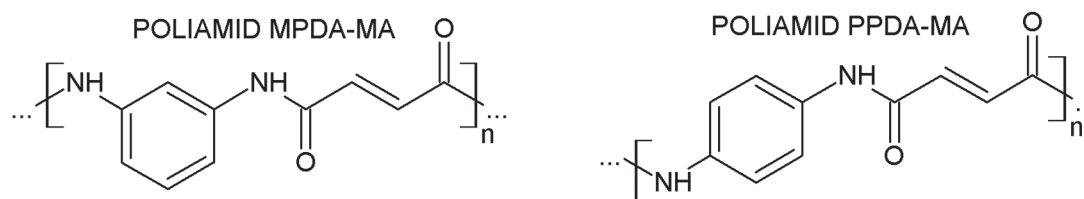
Otrzymane wulkanizaty poddano przyspieszonemu starzeniu cieplnemu (w temperaturze 90°C przez 2, 4, 6 i 7 dni) i określono m.in. ich właściwości w statycznej próbie rozciągania. Materiałami referencyjnymi w badaniach były wulkanizaty zawierające fenylo- β -naftyloaminę (PBN) oraz niezawierające przeciwutleniaczy (REF). W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że efektywność zastosowanych przeciwutleniaczy maleje w szeregu:

PPDA-MA > MPDA-MA > PBN (materiały referencyjne).

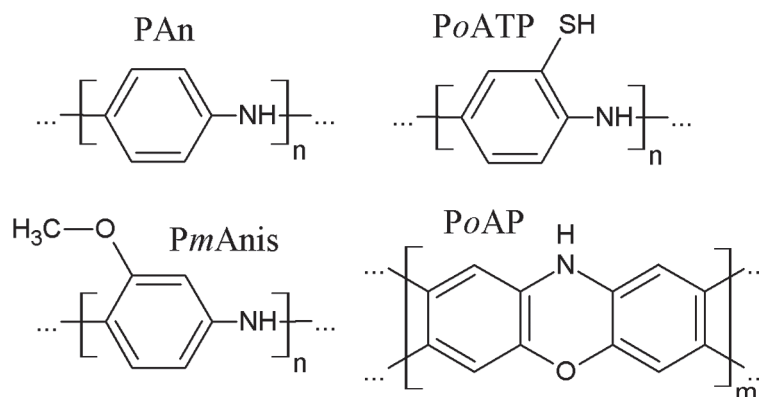
Mechanizm działania zsyntetyzowanych przeciwutleniaczy poliamidowych związany jest z dezaktywacją rodników na skutek obecności grupy aminowej (w ugrupowaniu amidowym) oraz obecnością wiązań podwójnych ($-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$) we fragmentach struktury pochodzących od kwasu maleinowego. Wykazano również, iż zsyntetyzowane przeciwutleniacze mogą być stosowane jako stabilizatory UV.

Wśród nowych przeciwutleniaczy wyróżnić można również polimeryczne związki na bazie m.in. aromatycznych diamin. M.N. Ismail i in. [6] zaproponowali użycie polianiliny (PAn) jako polimerycznego przeciwutleniacza do kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), natomiast F.M. Helaly i in. [7] rozszerzyli badania o poli(*o*-aminotiofenol) (PoATP), poli(*m*-anizydynę) (*PmAnis*) oraz poli(*o*-aminofenol) (PoATP), które wraz z polianiliną (PAn) zastosowali jako przeciwutleniacze do kauczuku naturalnego (NR) i kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR).

Otrzymane wulkanizaty NR i SBR poddano przyspieszonemu starzeniu cieplnemu (w temperaturze 90°C przez 7 dni), a następnie zbadano ich właściwości w statycznej próbie rozciągania i zestawiono z wynika-



Rys. 3. Struktura chemiczna poliamidów zsyntetyzowanych z użyciem kwasu maleinowego oraz wybranych diamin aromatycznych
Fig. 3. Chemical structure of polyamides synthesized using maleic acid and selected aromatic diamines



Rys. 4. Struktura chemiczna polimerycznych przeciwutleniaczy
Fig. 4. Chemical structure of polymeric antioxidants

mi materiałów niestarzonych. Jako materiały referencyjne przygotowano wulkanizaty zawierające komercyjny przeciwutleniacz – fenilo- β -naftyloaminę (PBN). W przypadku wulkanizatów kauczuku naturalnego efektywność zsyntetyzowanych przeciwutleniaczy maleje w szeregu



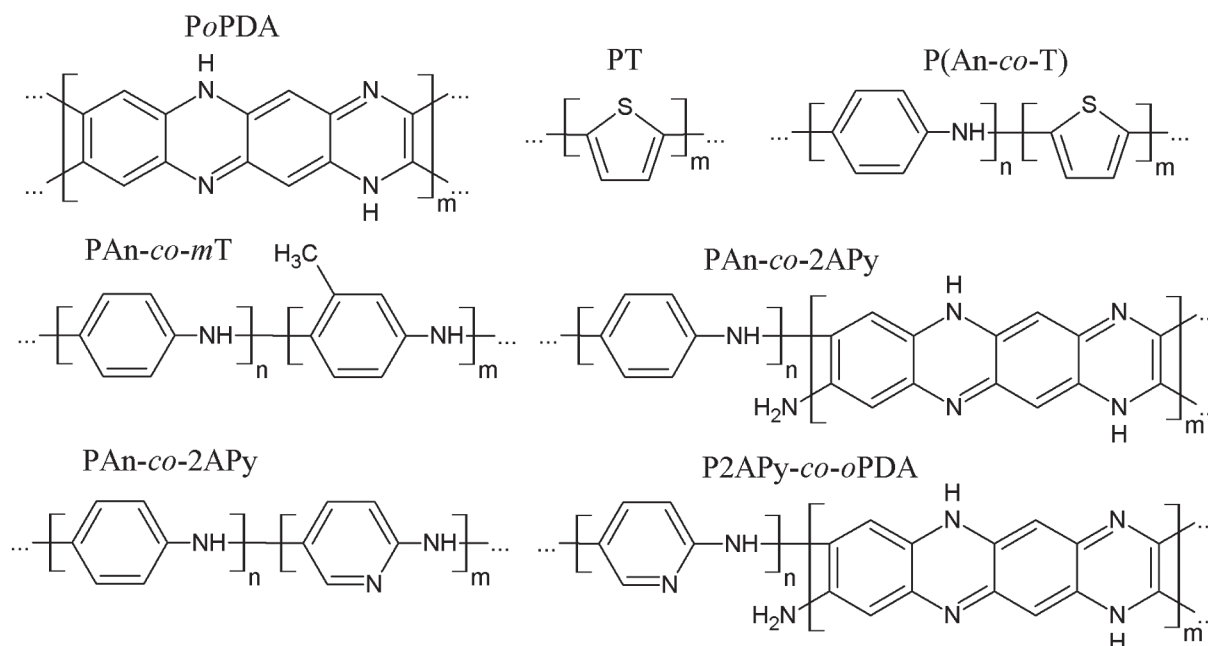
natomiast w odniesieniu do kauczuku butadienowo-styrenowego zależność ta przedstawia się następująco:



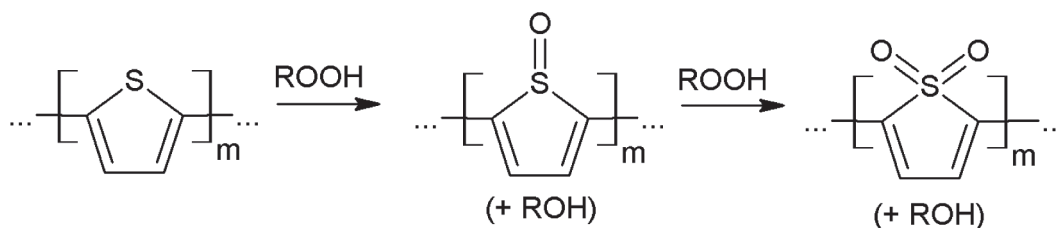
Najefektywniejszym w obu przypadkach przeciwutleniaczem okazała się poli(*m*-anizydyna) (*PmAnis*),

co wynika najprawdopodobniej z obecności sprzężonego układu wiązań podwójnych, grupy aminowej oraz podstawnika metoksyowego w pierścieniu aromatycznym (-OCH₃).

Abd El-Ghaffar i in. [8] zaproponowali użycie homopolimerów (tj. politiofenu (PT) i poli-*o*-fenylenodiaminy (PoPDA)), a także kopolimerów, takich jak: poli(anilina-*co-m*-toluidyna) (PAN-*co-m*T), poli(anilina-*co-o*-fenylenodiamina) (PAN-*co-o*PDA), poli(anilina-*co-tiofen*) (PAN-*co-T*), poli(anilina-*co-2-aminopirydyna*) (PAN-*co-2*APy), poli(2-aminopirydyna-*co-o*-fenylenodiamina) (P2APy-*co-o*PDA), jako przeciwutleniaczy do kauczuku naturalnego (NR) oraz butadienowo-styrenowego (SBR). Strukturę chemiczną wymienionych przeciwutleniaczy przedstawiono na Rysunku 5. Wyniki badań porównano z wynikami dla materiałów zawierających komercyjne



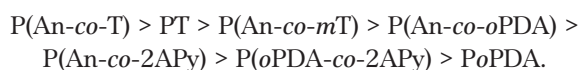
Rys. 5. Struktura chemiczna przeciwutleniaczy polimerycznych
Fig. 5. Chemical structure of polymeric antioxidants



Rys. 6. Mechanizm działania politiofenu jako przeciwutleniacza
Fig. 6. Mechanism of polythiophene as an antioxidant

przeciwutleniacze, tj. polimeryczną pochodną 2,2,4-trimetylo-1,2-dihydrochinoliny (TMQ) oraz fenilo- β -naftyloaminę (PBN).

Efektywność zsyntetyzowanych przeciwutleniaczy maleje w szeregu:

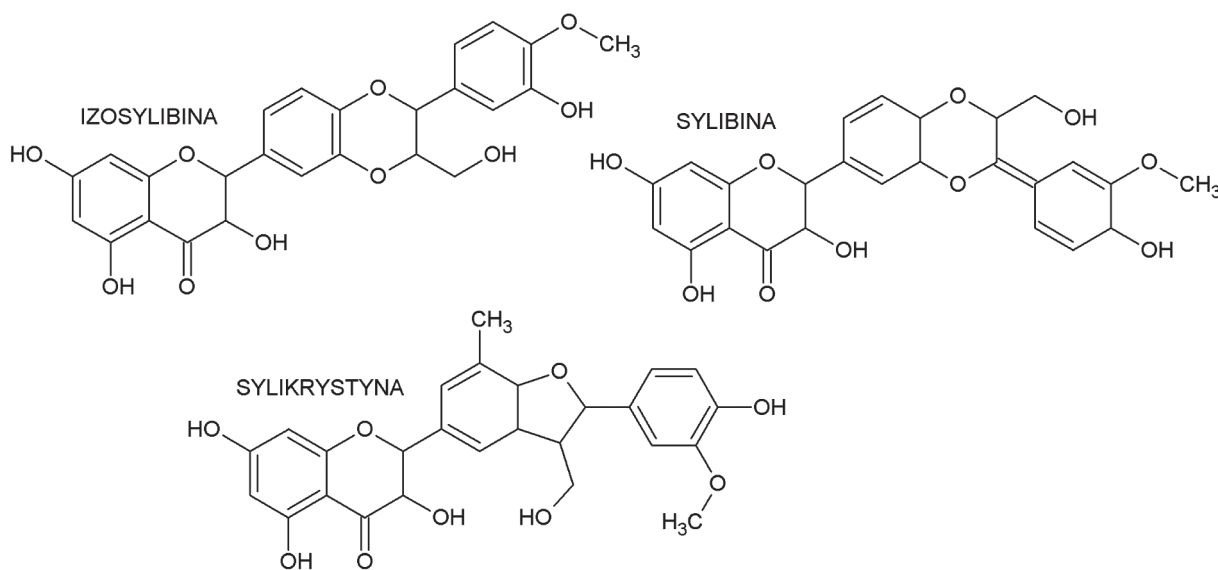


Największą efektywność jako przeciwutleniacz wykazywał kopolimer poli(anilina-co-tiofen), co może być spowodowane mieszanym mechanizmem działania obejmującym blokowanie rodników nadtlenkowych

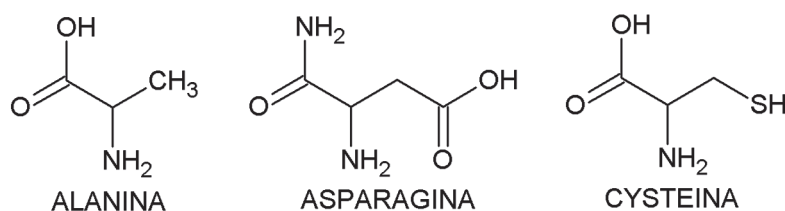
przez fragmenty struktury pochodzące od polianiliny oraz rozkładem wodoronadtlenków przez politiofen. Mechanizm działania przeciwutleniającego politiofenu został przedstawiony na Rysunku 6.

2.2. Przeciwutleniacze naturalne oraz otrzymywane z wykorzystaniem substancji pochodzenia naturalnego

Przeciwutleniacze pochodzenia naturalnego oraz otrzymane przez przetworzenie substancji pochodzenia



Rys. 7. Wybrane składniki sylimaryny [10]
Fig. 7. Selected constituents of silymarin [10]



Rys. 8. Aminokwasy o potencjalnym działaniu przeciwutleniającym
Fig. 8. Aminoacids with potential antioxidant activity

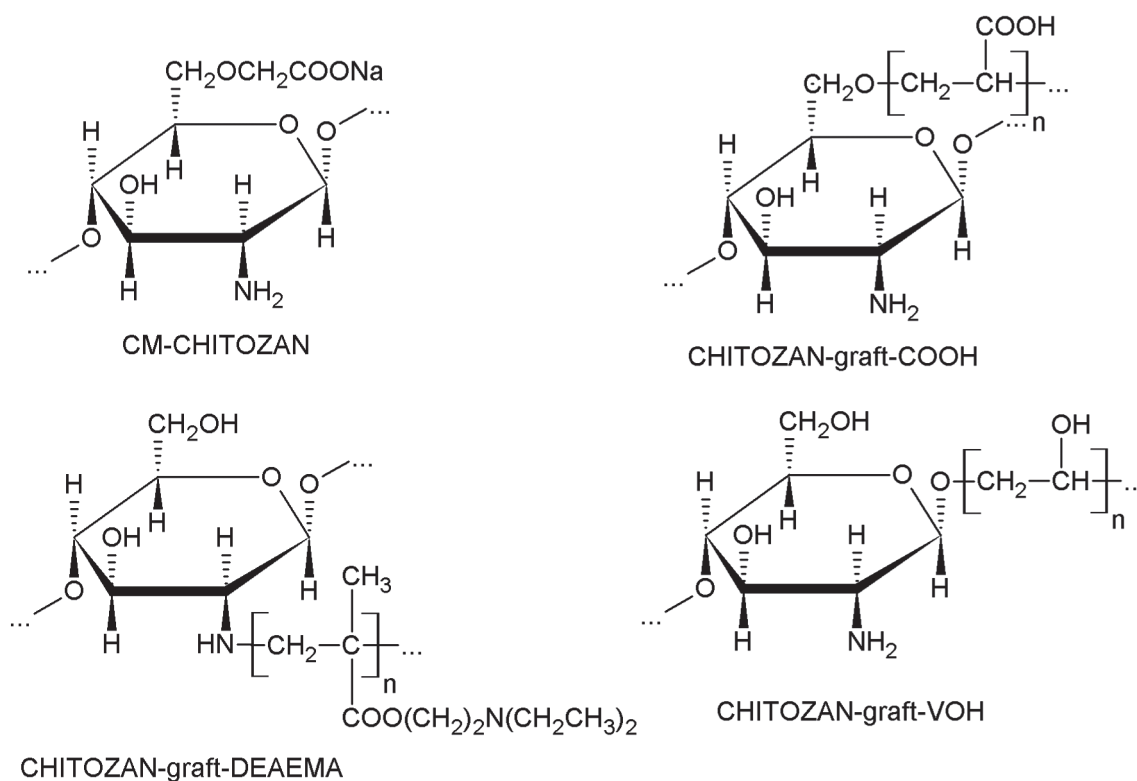
naturalnego stanowią odpowiedź na wymagania tzw. zielonej chemii, zmierzającej do wykorzystania surowców pochodzenia naturalnego w syntezie i przetwórstwie tworzyw sztucznych. Ponadto stosowanie surowców naturalnych pozwala na zmniejszenie negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne oraz zdrowie człowieka, w porównaniu z obecnie stosowanymi przeciwutleniaczami petrochemicznymi. Prowadzone prace badawcze nad nowymi przeciwutleniaczami pochodzenia naturalnego wskazują na zasadność stałego poszukiwania nowych rozwiązań, które byłyby możliwe (uzasadnione ekonomicznie) do wprowadzenia na rynek. Wymaga to znalezienia powszechnie dostępnego i taniego surowca naturalnego, który po odpowiedniej modyfikacji mógłby stanowić realną alternatywę dla syntetycznych produktów handlowych.

Jednym z przykładów przeciwutleniaczy pochodzenia naturalnego są flawonoidy i flawonolignany (pochodne flawonoidów). A. Masek [10] zaproponowała użycie sylimaryny jako naturalnego przeciwutleniacza do kauczuku etylenowo-propylenowego (EPM). Sylimaryna jest kompleksem flawonolignanów pochodzenia roślinnego, pozyskiwanym z łupin nasiennych ostropestu plamistego, i składa się m.in. z sylibiny, izosylibiny oraz sylikrystyny (Rys. 7). Badania wykazały, że sylimaryna jest efektywnym stabilizatorem UV i przeciwutleniaczem. Warty podkreślenia jest również fakt, że sylimaryna może być używana jako indyktor procesów starzenia, ze względu na zmianę koloru wskutek procesów degradacji.

L.V. Abad i inni [11] użyli keratyny pozyskanej z ptasich piór oraz aminokwasów (takich jak cysteina, tyrozyna, asparagina, fenyloalanina i alanina) jako przeciwutleniaczy do kauczuku naturalnego wulkanizowanego radiacyjnie. Przeprowadzone badania wykazały, że aminokwasy, takie jak cysteina, asparagina i alanina (Rys. 8), jak również ich mieszanina, wykazują dobre właściwości przeciwutleniające. Efektywność przeciwutleniaczy była mierzona jako procent zachowania wytrzymałości na rozciąganie po przyspieszonym starzeniu, w porównaniu z wulkanizatami niezawierającymi żadnych przeciwutleniaczy. Również wyniki uzyskane dla keratyny pozyskanej z ptasich piór były zadowalające.

S. Tuampoemsab [12] wykorzystał aminokwasy, alaninę, asparaginę i cysteinę, jako naturalne przeciwutleniacze do kauczuku naturalnego wulkanizowanego siarką. Jako próbek referencyjnych użyto wulkanizatów z komercyjnym przeciwutleniaczem, tj. *N*-1,3-dimetylobutylo-*N'*-fenylo-*p*-fenylenodiaminą (6-PPD). Wszystkie próbki poddano przyspieszonemu starzeniu cieplnemu (w temperaturze 100°C przez 24, 48, 72 i 96 h) oraz oznaczono wybrane właściwości w statycznej próbie rozciągania. Spośród użytych aminokwasów najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla alaniny, przy czym zastosowany przeciwutleniacz komercyjny (6PPD) okazał się nieznacznie efektywniejszy niż alanina.

A.I. Khalaf i in. [13] zaproponowali wykorzystanie pochodnych chitozanu (Rys. 9) jako nowych przeciw-



Rys. 9. Chitozan i kopolimery chitozanu
Fig. 9. Chitosan and its copolymers

utleniaczy do kauczuku naturalnego (NR) i kauczuku butadienowo-nitrylowego (NBR). Określono wpływ zastosowanych przeciwutleniaczy na zmianę wybranych właściwości mechanicznych (m.in. właściwości w statycznej próbie rozciągania) i termicznych (w wyniku przyspieszonego starzenia w 90°C przez 1, 2, 4, 6 i 8 dni) i porównano do wulkanizatów otrzymanych z użyciem komercyjnych przeciwutleniaczy, tj. fenylo- β -naftyloaminy (PBN) i *N*-izopropyl-*N*-fenylo-*p*-fenylo-diaminy (IPPD). Na podstawie wyników badań stwierdzono, że zsyntetyzowane pochodne chitozanu wykazują efektywność zbliżoną do efektywności wybranych przeciwutleniaczy komercyjnych.

Możliwe jest również zastosowanie substancji pochodzenia naturalnego (związków polifenolowych) wyekstrahowanych z liści palmy olejowej jako przeciwutleniaczy do kauczuku naturalnego (NR) i butadienowo-nitrylowego (NBR) [14, 15]. Badania przeprowadzone przez M. Komethiego i in. [14] udowodniły, że zastosowanie tego typu przeciwutleniaczy pozwala na osiągnięcie porównywalnych wyników jak w przypadku komercyjnych przeciwutleniaczy – 2,6-di-*tert*-butylofenolu (BHT) czy pochodnych 2,2,4-trimetylochinoliny (TMQ) – użytych do kauczuku naturalnego (NR). Efektywność przeciwutleniaczy potwierdzono poprzez pomiar zmian m.in. właściwości wulkanizatów w statycznej próbie rozciągania próbek poddanych starzeniu cieplnemu w temperaturze 70°C przez 4, 7 i 14 dni.

3. Podsumowanie

Obecnie stosowane w przemyśle gumowym przeciwutleniacze pochodzenia petrochemicznego wykazują znaczną efektywność działania, mają jednak szereg niekorzystnych właściwości, np. toksyczność dla człowieka i środowiska naturalnego, możliwość migracji na powierzchnię wyrobu oraz wymywania z wyrobów gumowych pod wpływem wody, co skutkuje niekontrolowanym ich uwalnianiem do środowiska. Przeciwutleniacze polimeryczne oraz otrzymane z wykorzystaniem substancji pochodzenia naturalnego są odpowiedzią na tego rodzaju problemy przemysłu gumowego, niemniej jednak wprowadzenie nowych

i konkurencyjnych pod względem efektywności oraz ceny przeciwutleniaczy wymaga wielu badań naukowych i przemysłowych. Przegląd dostępnej literatury naukowej pozwala na stwierdzenie, że prace naukowe związane z nowymi przeciwutleniaczami do wyrobów gumowych pozostają aktualnym tematem badawczym od kilku lat.

Literatura

1. *Poradnik technologa gumy*, IPGum „STOMIL”, Piastów 2003.
2. Włoch M., Dąbrowski K., Ostaszewska U., Datta J., *Elastomery*, 2017, **21**, 3–11.
3. Malshe V.C., Elango S., Rane S., *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **100**, 2649–2651.
4. Youssef E.A.M., El-Nashaar D.E. Abd El-Ghaffar M.A., *Pigment & Resin Technology*, 2003, **32**, 219–234.
5. Abd El-Ghaffar M.A., El-Nashar D.E., Youssef E.A.M., *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **82**, 47–57.
6. Ismail M.N., Abd El-Ghaffar M.A., Shaffei K.A., Mohamed N.A., *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **63**, 377–383.
7. Helaly F.M., Darwich W.M., Abd El-Ghaffar M.A., *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **64**, 251–257.
8. Abd El-Ghaffar M.A., Shaffei K.A., Abdelwahab N., *International Journal of Polymer Science*, 2014, Article ID 893542.
9. Wazzan A.A., Ismail M.N., Abd El-Ghaffar M.A., *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2005, **10**, 57–69.
10. Masek A., *Polymers*, 2015, **7**, 1125–1144.
11. Abad L.V., Rellve L.S., Aranilla C.T., Aliganga A.K., San Diego C.M., de la Rosa A.M., *Polymer Degradation and Stability*, 2002, **76**, 275–279.
12. Tuampoemsab S., *Advanced Materials Research*, 2013, **747**, 664–667.
13. Khalaf A.I., Helaly F.M., El-Sawy S.M., *Research on Chemical Intermediates*, 2014, **40**, 1383–1401.
14. Komethi M., Othman N., Ismail H., Sasidharan S., *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**, 1490–1500.
15. Shuhaimil N.H.H., Ishak N.S., Othman N., Ismail H., Sasidharan S., *Advanced Materials Research*, 2013, **626**, 366–371.