

NIEKTORÉ ASPEKTY RIEŠENIA PROBLÉMOV VÝSKYTU N-NITRÓZOAMÍNOV V GUMÁRSKOM PRIEMYSLE

LADISLAV ĎURFINA, GABRIELA KYSELA
a IGOR BIELIK

*Katedra plastov a kaučuku, Chemickotechnologická fakulta,
Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
Slovenská republika, durfina@chelin.chtf.stuba.sk*

Došlo dňa 16.II.1999

Kľúčové slová: N-nitrózamíny, kaučukové systémy, eliminácia N-nitrózoamínov, nekarcinogénne urýchlovače

Obsah

1. Úvod
2. Možnosti eliminácie N-nitrózoamínov z kaučukových systémov prídavnými činidlami
3. Náhrada potenciálnych zdrojov N-nitrózoamínov v kaučukových zmesiach
4. Záver

1. Úvod

N-nitrózoamíny (NA) patria do skupiny chemických reagentov, ktoré môžu mať nežiaduce účinky na ľudský organizmus. Vznikajú tak v živej prírode ako aj v podmienkach rôznych chemických výrob. Ich prítomnosť bola jednoznačne dokázaná i vo viacerých gumárskych prevádzkach a v niektorých gumových výrobkoch. Možno ju vysvetliť jednak tým, že ich vo forme nečistôt už obsahovali použité gumárske suroviny (napr. kaučuky, urýchlovače, antidegradanty, prípadne iné prísady), alebo že vznikli v procese prípravy a vulkanizácie kaučukových zmesí. Keďže stabilne NA vznikajú nitrozáciou sekundárnych amínov, ich potenciálnymi zdrojmi sú predovšetkým také prísady v kaučukových zmesiach, ktoré obsahujú štruktúrne jednotky sekundárnych amínov. Patria medzi ne hlavne niektoré aminové urýchlovače (tiuramy, niektoré sulfenamidy, ditiokarbamany) a donory síry (ditioldimorfolín), o ktorých je známe, že v procese vulkanizácie generujú ako vedľajšie produkty sekundárne aminy. Tieto sa buď priamo pri vulkanizácii alebo počas skladovania hotových výrobkov môžu v prítomnosti nitrozačných činidiel (napr. oxidy dusíka) nitrózovať za vzniku príslušných NA. Problematika odstránenia, alebo aspoň zníženia obsahu NA z gumových výrobkov a z ovzdušia gumárskych výrob a skladovacích priestorov je podrobne rozpracovaná vo viacerých odborných publikáciách. Všeobecne sa v nich predpokladá, že zvolený cieľ možno dosiahnuť dvoma spôsobmi:

1. do kaučukových zmesí sa pridávajú látky schopné eliminovať nitrozačné činidlá alebo sekundárne aminy skôr, ako tieto zreagujú na NA, prípadne látky schopné premieňať už vzniknuté NA na netoxické zlúčeniny,

2. pri výrobe gumových produktov sa nepoužívajú suroviny, ktoré obsahujú NA, alebo sú zdrojom nitrózovateľných amínov.

2. Možnosti eliminácie N-nitrózoamínov z kaučukových zmesí prídavnými činidlami

Snaha o odstránenie NA z kaučukových systémov resp. zníženie ich obsahu pridaním vhodných elimináčnych činidiel je predmetom hlavne teoretického záujmu¹⁻³. Na elimináciu oxidov dusíka sa používa okrem možnosti ich adsorpcie na povrchoch poréznych materiálov (napr. SiO₂, zeolity, Al₂O₃) aj ich schopnosť reagovať s niektorými chemickými zlúčeninami, napr. fenolmi, radikálmi alebo alkénmi s vhodnými dvojíťmi väzbami, kondenzovať s diólmi alebo redukovať sa pri vysokej teplote, resp. v prítomnosti primárnych amínov, na stabilne nitrózozlúčeniny. Vo väčšine prípadov je však účinnosť používaných zlúčenín malá a v niektorých prípadoch došlo dokonca ku zvýšeniu obsahu NA.

Jedným z najznámejších inhibítorov tvorby NA je kyselina L-askorbová⁴. Už v procese prípravy a následne i vulkanizácie kaučukových zmesí je schopná zreagovať s N₂O₃ a premieňať ho na oxid dusnatý (NO), ktorý neprejavuje nitrozačnú aktivitu. Jej inhibičný účinok je však, pravdepodobne v dôsledku nízkej rozpustnosti v kaučukoch, pomerne malý. Podobne pôsobí i α -tokoferol, ktorý je lepšie rozpustný v kaučukoch. Pri jeho vhodnom dávkovaní do zmesí na báze butadiénstyrenového kaučuku sa pozorovalo až 70-90 % zníženie obsahu NA (cit.^{1,3}). Obsah NA vo vulkanizátoch možno znížiť aj použitím kyseliny sulfanilovej⁵. Jej eliminačný účinok spočíva v tom, že veľmi ľahko reaguje s nitrozačnými činidlami za vzniku netoxickej *p*-fenolsulfokyseliny.

Oveľa menšia pozornosť sa v odbornej literatúre venuje blokovaní sekundárnych amínov. Na tento účel sú najčastejšie využívajú reakcie, pri ktorých atóm vodíka v amínovej štruktúrnej jednotke reaguje s vhodnými zlúčeninami, ako sú rôzne anhydridy, aldehydy alebo veľmi reaktívne izokyanáty, pričom sa táto premení z hľadiska nitrozácie na menej aktívnu formu⁶.

Eliminácia NA, ktoré už v zmesi vznikli je pomerne obtiažna. Tieto zlúčeniny sú totiž tak voči chemickému ako aj fyzikálnemu ataku pomerne odolné. Termicky ich možno rozložiť až pri teplotách vyšších ako 500 °C. Chemicky sa denitrozujú iba v prostredí silných nukleofilných činidiel, ako sú napr. halogenidy, koncentrované kyseliny, prípadne rodanidy⁷.

Problémom pri odstraňovaní NA pomocou eliminačných činidiel je aj samotná aplikácia teoreticky overených a potvrdených systémov do reálnych technologických podmienok prípravy a vulkanizácie kaučukových zmesí. Niektoré vhodné eliminačné činidlá sú pri reálnych spracovateľských podmienkach nestále, rozkladajú sa skôr ako môžu zreagovať so sekundárnym amínom, nitrozačným činidlom, alebo deaktivovať už vzniknutý NA. Ich množstvo sa v zmesiach môže znižovať aj

rôznymi vedľajšími reakciami s prítomnými zložkami komplikovaných gumárskych zmesí, ktoré takmer vždy obsahujú veľký počet chemicky rozdielných látok. Niektoré produkty týchto nežiadúcich reakcií môžu ovplyvňovať i výsledné vlastnosti výrobkov, prípadne priebeh vulkanizácie príslušnej kaučukovej zmesi.

3. Náhrada potenciálnych zdrojov N-nitrózoamínov v kaučukových zmesiach

Reálnejší a v praxi aj častejšie používaný je druhý spôsob odstránenia NA alebo aspoň zníženia ich obsahu v gumových výrobkoch a v ovzduší gumárskych výrobných i skladovacích priestorov, a to používanie takých surovín a prísad, ktoré neobsahujú NA, alebo v podmienkach spracovania a vulkanizácie kaučukových zmesí negenerujú nitrózovateľné aminy. Z praktického hľadiska to znamená aplikáciu takých surovín a prísad, ktoré neobsahujú NA a vo svojich molekulách buď nemajú štruktúrne jednotky nitrózovateľných amínov, alebo je karcinogénna aktivita vzniknutých nitrózoderivátov veľmi malá.

Pomerne jednoducho sa dajú tieto podmienky splniť pri výbere kaučukov. Na súčasnom trhu existuje totiž široký výber tak výrobcov ako aj nimi vyrábaných kaučukov a nie je problém nahradiť kaučuk vyrobený v prítomnosti aminových prísad kaučukom, ktorý má rovnaké vlastnosti, avšak bol vyrobený v prítomnosti činidiel (predovšetkým regulátorov mólových hmotností vyrábaných kaučukov) negenerujúcich NA. Okrem syntetických kaučukov samozrejme možno v niektorých prípadoch použiť aj prírodný kaučuk (NR), ktorý NA neobsahuje⁸. Podobne je možno postupovať aj pri výbere antidegradantov alebo iných pomocných prísad, ktoré špecificky neovplyvňujú výsledné vlastnosti vulkanizátov. U antidegradantov to znamená predovšetkým používanie neaminových typov, u ostatných prísad treba vždy jednotlivo hľadať také náhrady, ktoré neznížia ich želaný účinok v kaučukovej zmesi a neovplyvnia výsledné vlastnosti výrobkov.

Hlavným problémom, ktorý sa neustále rieši, je náhrada aminových typov urýchľovačov sírnej vulkanizácie a donorov síry. Viaceré z nich totiž charakteristicky ovplyvňujú buď priebeh vulkanizácie alebo vlastnosti vulkanizátov, a preto nie je spravidla možné jednoducho nahradiť aminový typ urýchľovača neaminovým. Všeobecne je tento problém rozobratý vo viacerých prehľadných prácach, napr.⁹

Možnosť výberu donorov síry je doposiaľ dosť obmedzená ich sortimentom na trhu. Dobrým donorom síry, na rozdiel od bežne používaného ditiodimorfolínu, neprodukujúcim NA je ditiodikaprolaktám^{10,11}. Na dosiahnutie rovnakej sieťovej hustoty ho treba dávkovať asi o 30 % viac, potom sa získajú vulkanizáty identickej pevnosti a charakteristik stárnutia¹². V rámci štúdia vplyvu ditioalkánov na štruktúru priečných väzieb v NR vulkanizátoch sa sledoval aj vplyv 1,6-bis-(dibenzyltiokarbamoyldisulfido)hexánu, 1,6-bis-(4-hydroxy-3,5-ditercbutyltiobenzoilyldisulfido)hexánu a 1,6-bis-(tiobenzoilyldisulfido)hexánu¹³, ktoré majú súčasne sieťovací aj urýchľujúci účinok. Z toxikologického hľadiska ide o neškodné zlúčeniny.

Zo skupiny benzotiazolsulfénamidových urýchľovačov sír-

nej vulkanizácie je z ekologického hľadiska najproblematickejší N-morfolyl-2-benzotiazolsulfénamid, ktorý v procese vulkanizácie produkuje N-morfolyl-nitrózoamín (NMOR). Tento urýchľovač možno v niektorých zmesiach nahradiť po optimalizácii receptúry N-dicyklohexyl-2-benzotiazolsulfénamidom, alebo inými bežne používanými sulfénamidmi na báze primárnych amínov napr. N-cyklohexyl-, alebo N-tercetyl-2-benzotiazolsulfénamidom, prípadne ich kombináciou s inými urýchľovačmi. Z týchto urýchľovačov vznikajúce aminy buď nevytvárajú stabilné NA, alebo vznikajúce NA nemajú karcinogénne účinky. Podobný efekt majú aj novšie typy benzotiazolsulfénamidov, ako sú N-izopentyl, N-izooktyl-2-benzotiazol sulfénamidy⁷ alebo N-(3-metylbutyl)-N-tercetyl-2-benzotiazolsulfénamid. Pyridinové, pyrazínové a pyrimidínové sulfénamidy a sulfénimidy obsahujúce terc.butyl-ové štruktúrne jednotky nevytvárajú stabilné NA (cit.^{14,16}). Terc. butylsulfénimid má v porovnaní s ostatnými používanými sulfénamidmi väčšiu stabilitu počas skladovania, poskytujúce zmesiam na báze NR lepšiu odolnosť voči reverzii a prevulkanizovaniu. Inou možnosťou náhrady benzotiazolsulfénamidov je použitie tiokarbamylových^{1,17-20} alebo triazínových¹ derivátov sulfénamidov. Hlavné v prípade aplikácie triazínov sa dá vhodne zvolením substituentom na triazínovom cykle získať urýchľovač, napr. triazíncyklohexylsulfénamid, ktorý vôbec neprodukuje sekundárne aminy.

Problematickou skupinou urýchľovačov sú aj tiuramy a ditioarbamany. Ich bežne používané ekvivalenty spravidla obsahujú dimetyl-, resp. dietylamínové štruktúrne jednotky, ktoré sú zodpovedné za vznik nitrózovateľných sekundárnych amínov. Ich náhrada v kaučukových zmesiach je pomerne obtiažna, pretože tieto urýchľovače majú spravidla i pozitívny vplyv na fyzikálno-mechanické a dynamické vlastnosti vulkanizátov a kladne ovplyvňujú i procesy stárnutia. Ako ukazujú doteraz získané výsledky, najvhodnejšou náhradou tiuramových urýchľovačov generujúcich v procese vulkanizácie nitrózovateľné aminy sú tiuramy obsahujúce v aminových skupinách objemné substituenty. Patria medzi ne predovšetkým benzylové, fenylové, cyklohexylové prípadne piperazínové deriváty a ich kovové soli^{13,14}. Alkyl-ové ióny vznikajúce enzymatickou premenou NA vznikajúcich z týchto tiuramov majú v dôsledku sférického tnenia veľmi nízky alkylačný potenciál voči nukleofilným štruktúrnym jednotkám DNA a testy dokázali, že nemajú karcinogénny účinok. Ich karcinogénna aktivita je potláčaná aj mezomérym stabilizačným účinkom poslušného alkylového alebo arylového kationu.

Prvým vyvinutým urýchľovačom tejto skupiny bol tetrabenzyltiuramidisulfid²¹ (TBzTD). Už pred jeho syntézou sa na základe termodynamických a kvantovomechanických výpočtov zistilo, že NA vznikajúci z jeho molekuly by nemal mať karcinogénny účinok, čo sa aj vo viacerých prácach zaoberajúcich sa jeho aplikáciou v kaučukových zmesiach a štúdiom jeho karcinogénnej aktivity potvrdilo. Určitou nevýhodou je, že TBzTD má pomerne vysokú relatívnu mólovú hmotnosť, preto ak je potrebné dosiahnuť rovnaký stupeň zosietenia ako v prípade TMTD, musí sa dávkovať vo vyšších množstvách, t.j. 2-3 krát viac. Takéto dávkovanie je však problematické z ekonomických dôvodov, preto sa problém rieši prídavkom elementárnej síry prípadne kombináciou s inými typmi urýchľovačov. Pretože je tento urýchľovač nepolárny a má objemné substituenty, je lepšie rozpustný v kaučukových zmesiach

a nevykvetá na povrch výrobkov. V niektorých prípadoch to môže podstatne znížiť možnosť alergického pôsobenia vulkanizátov na ľudskú pokožku. Medzi nekarcinogénne tiuramové urýchľovače patrí aj tetraizobutyltiuramdisulfid a bis-(N-metylpiiperazino)-tiuramdisulfid^{17,22} (MPTD).

Osobitnú skupinu tvoria urýchľovače, ktoré vo svojich molekulách obsahujú atómy fosforu. Po chemickej stránke sa jedná o fosforečné soli ditiokarbamových kyselín²³, fosforečné deriváty tioamidov, oligoamidov, tiazolov a tiomočoviny^{24,25}, guanidínove soli kyseliny fosforečnej resp. ditiiofosforečnej²⁵ a deriváty O,O'-dialkylditiofosforečných kyselín, predovšetkým disulfidy, prípadne polysulfidy a ich kovové soli²⁶⁻³⁰. Urýchľujúci účinok na priebeh sírnej vulkanizácie nenasýtených kaučukov sa pripisuje predovšetkým dvom typom týchto zlúčenín. Jedným z nich sú fosforylované tioamidy oligoméneho charakteru²⁵ s vhodnými koncovými skupinami (-COOH, -NH₂, -HPO₄⁻). Ich urýchľujúci účinok sa testoval pri sírnej vulkanizácii zmesi na báze polyizoprénového (IR), butadiénakrylonitrilového³¹ (NBR) a butadiénstyrenového²⁴ (SBR) kaučuku. Ak sa aplikujú ako samostatné urýchľovače, vulkanizácia má pomalý priebeh a vo vulkanizátoch sa vytvára pomerne riedka sieť. V kombinácii s N-cyklohexyl-2-benzotiazolsulfenamídom (CBS) dávajú vulkanizáty, vlastností ktorých sú porovnateľné s bežnými sírnymi vulkanizačnými systémami.

Druhým typom fosforečnanových urýchľovačov, ktoré sú aktívne v procese sírnej vulkanizácie, sú zlúčeniny na báze kovových (Zn, Cu) a aminových solí dialkylditiofosforečných kyselín, vybraných bis(tiofosforyl)disulfidov a ich aminokovových komplexov^{2,12,32}. Ich aktivitu v procese vulkanizácie ovplyvňuje hlavne charakter alkylových substituentov²⁷, ale aj typ kovu tvoriaceho príslušný soľ. Aktivita fosforečného urýchľovača sa v závislosti na type kovu znižuje v rade: Co > Ni > Zn > Sn > Pb > Ca > K > Ba. Napríklad O,O'-diizobutylitiofosforečnan bárnatý má slabé urýchľujúce účinky na zmesi etylénpropyléndiénových kaučukov (EPDM), avšak izobutylizooktylditiofosforečnan zinočnatý zaručuje optimálnu indukčnú periódu a rýchlosť vulkanizácie je blízka rýchlosti pri použití bežných tiazolov alebo sulfenamídom. Na účinok v procese vulkanizácie má veľký vplyv aj teplota. Pri nízkych teplotách vulkanizácie sú len slabo aktívne, avšak s rastúcou teplotou vulkanizácie rastie ich účinnosť a môžu sa vyrovnat' aj ultraurýchľovačom. Majú tiež aktivačný účinok v kombinácii s difenylguanidínom (DPG), tiazolmi aj niektorými sulfenamídmí. Doterajšie výsledky poukazujú na to, že sú najvhodnejšie pre zmesi obsahujúce EPDM kaučuky, avšak sú aplikovateľné aj pri vulkanizácii bežných diénových kaučukov, hlavne prírodného.

Ditiiofosforečné urýchľovače majú všeobecne nízku teplotu topenia, pri izbovej teplote sú kvapalné, nekryštalizujú a veľmi dobre sa zňasajú s nepolárnymi kaučukmi. Aj v prípade, že niektoré vykvetajú na povrch vulkanizátu sú priehľadné, a tým nezhoršujú optické vlastnosti výrobku. So stúpajúcou polaritou kaučuku sa zvyšuje aj ich rozpustnosť.

4. Záver

Hľadanie možností odstránenia N-nitrózoamínov alebo aspoň zníženia ich obsahu v ovzduší gumárskych výrob a v kaučukových výrobkoch je pomerne zložitá. Pri súčasnej

úrovni technologických možností sa zdá najrealnejším riešením, ktoré sa v praxi už čiastočne aplikuje, používanie takých kaučukov a gumárskych prísad, ktoré neobsahujú N-nitrózoamíny, ani nie sú ich prípadným zdrojom. Na teoretickej aj praktickej úrovni sa venuje pozornosť predovšetkým nahradeniu urýchľovačov so štruktúrnymi jednotkami sekundárnych amínov. Napriek tomu, že už boli vyvinuté a otestované viaceré typy neaminových urýchľovačov, v prevádzkových podmienkach je ich aplikácia zatiaľ obmedzená. Popri ekonomickej náročnosti je jednou z hlavných príčin skutočnosti, že každý štruktúrny typ urýchľovača špecifiky vplyva na základné kinetické parametre vulkanizačného procesu a výsledné vlastnosti finálnych výrobkov. Výmena urýchľovača v zmesi je preto spravidla spojená so zmenou zloženia vulkanizačného systému, prípadne receptúry celej zmesi.

Táto práca bola vypracovaná za podpory grantu VEGA 1/4211/97.

LITERATURA

- Hofmann W.: Gummi, Azbest, Kunstst. 43, 562 (1990).
- Abele M., Engels H. W., Graf H. J.: Kautsch. Gummi Kunstst. 45, 638 (1992).
- Graf H. J.: Kautsch. Gummi Kunstst. 46, 486 (1993).
- Blume A., Giese U., Schuster R. H.: Kautsch. Gummi Kunstst. 49, 532 (1996).
- Prokofeva L. G., Tauts O. V., Melamed D. B.: Kauch. Rezina (7), 43 (1988).
- Lhereaux M., Kuhlmann Th., Siekerman V.: Kautsch. Gummi Kunstst. 43, 107 (1990).
- Davies K. M., Lloyd D. G., Orban A.: Kautsch. Gummi Kunstst. 42, 120 (1989).
- Loadman M. J. R.: Kautsch. Gummi Kunstst. 42, 201 (1989).
- Ovčarov V. I.: Kauch. Rezina 5, 54 (1993).
- Graf H. J., Kleinknecht H., Menting K. H.: Gummi, Fasern, Kunstst. 44, 679 (1991).
- Streit G.: Kautsch. Gummi Kunstst. 42, 289 (1989).
- Graf H. J., Issel H. M.: Kautsch. Gummi Kunstst. 48, 600 (1995).
- Nordsiek K. H., Wolpers J.: Kautsch. Gummi Kunstst. 47, 319 (1994).
- Rostek C. J., Lin H. J., Sikora D. J.: Rubber Chem. Technol. 69, 180 (1996).
- Cavallero A.: Plast. Kauc. 32, 189 (1995).
- Byron H. T., Hoover F. I., Tisler A. L.: Rubber World 213, 34 (1996).
- Debnath S. C., Basu D. K.: Kautsch. Gummi Kunstst. 45, 934 (1992).
- Layer R. W., Chasar D. W.: Rubber Chem. Technol. 67, 299 (1994).
- Chasar D. W.: Kautsch. Gummi Kunstst. 42, 31 (1989).
- Ferrandino M. P., Sanders J. A., Hong S. W.: Rubber World 213, 33 (1996).
- Seeberger D. B., Raabe G.: Kautsch. Gummi Kunstst. 48, 364 (1995).

22. Debnath S. C., Basu D. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 845 (1996).
23. Ovčarov V. I., Chajrullin V. K., Aleksandrova I. A.: *Kauch. Rezina* (12), 13 (1988).
24. Vladkova T. G., Arnaudova R. V.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 47, 571 (1994).
25. Ovčarov V. L.: *Kauch. Rezina* (5), 27 (1997).
26. Graf H. J., Johansson A. H.: *Rubber World* 212, 30 (1995).
27. Biswas T., Mandal S. K., Basu D. K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 47, 508 (1994).
28. Biswas T., Naskar N., Basu D. K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 46, 125 (1993).
29. Biswas T., Naskar N., Basu D. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 64, 2623 (1997).
30. Pysklo L.: *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.* 20, 179 (1993).
31. Arnaudova R. V., Vladkova T. G., Arnaudov M.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 49, 206 (1996).
32. Ovčarov V. L., Derkac V.: *Plaste Kautsch.* 38, 225 (1991).

L. Ďurfina, G. Kyselá, and I. Bielik (*Department of Plastics and Rubber, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Some Aspects of the N-Nitrosamine Problem Solution in the Rubber Industry**

N-nitrosamines have been found to be carcinogenic on animals and it is very probable that they possess the same activity in humans. The presence of N-nitrosamines has been also confirmed in the rubber industry. They are predominantly formed from vulcanization accelerators with the structural elements of secondary amines. Secondary amines (which can be nitrosated) are produced as by-products during the vulcanization. The elimination or reduction of N-nitrosamines in rubber products and also in the atmosphere of production plants can be achieved by the application of amine accelerators containing hindered substituents which lead to resonance-stabilized cations. These cations virtually do not participate in carcinogenic processes. Another way is the application of amine-free accelerators.

