

УДК 675.03.031.81

Профессор Ю.Ф. Шутилин, магистр В.Е. Матюнина,
аспирант Н.А. Авдеева, студент В.В. Бердников
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии переработки полимеров,
тел. (473) 249-92-37

О влиянии противостарителей на термоокисление полидиенов

Изучено термоокисление пленок переосажденных и «товарных» полидиенов, содержащих аминный (Диафен ФП в каучуке СКИ-3) и фенольный противостарители (Агидол-2). Показано их влияние на процессы оксидеструкции исследованных полидиенов.

Thermooxidation of films of the rebesieged and "commodity" polydienes containing aminny (Diafen by FP in SKI-3 rubber) and phenolic (Agidol - 2 in SKDt) is studied. Their preferable influence on processes of an oksidestruksiya of the studied polydienes is shown.

Ключевые слова: термоокисление, межмономерная и оксидеструкция, превентивные противостарители.

Защита полимерных изделий от естественного разрушения в воздушной среде производится противостарителями. Общепринято [1 – 3] делить их по механизму действия на две большие группы.

1. Вещества, обрывающие окислительную цепь реакций на стадии образования первичных свободных радикалов. К ним относятся ингибиторы старения аминного, фенольного и др. типа, имеющие подвижный (активный) атом водорода, который присоединяется к макрорадикалам.

2. Вещества, разрушающие окиссоединения до неактивных продуктов, не способствующих развитию цепных реакций (превентивные противостарители). Ими являются органические серосодержащие соединения (дисульфиды, тиоспирты, дитиокарбаматы, эфиры, в том числе фосфористой и производные тиофосфорных кислот), которые разлагают гидропероксиды до стабильных молекулярных соединений – сульфоксидов и сульфонов.

Однако в большей степени это деление относится к стабилизации пластиков, эксплуатируемых в стеклообразном состоянии. Исследований, направленных на анализ эффективности действия противостарителей в эластомерах практически не проводилось. Эта проблема рассматривается в статье.

Изучали термоокисление пленок переосажденных и «товарных» полидиенов, содержащих аминный (Диафен ФП в каучуке СКИ-3) и фенольный противостарители (Агидол-2 в СКДт – «титановый» полибутадиен).

Очистку эластомеров производили переосаждением спиртом из 3 %-ных растворов в толуоле с последующей сушкой на воздухе. Пленки каучуков получали отливом 1 %-ных растворов на обычном натрий силикатном предметном стекле, сушили при 20 °С, прогревали в термостате при 80 – 120 °С, затем снимали окисленный полимер и определяли характеристическую вязкость $[\eta]$ его растворов в толуоле.

Во всех случаях при измерении характеристической вязкости и ИК-спектров полидиенов можно выделить пять зон [3 – 11] изменений молекулярно-структурных параметров исследуемых образцов:

I. Слабое изменение ММ – первый индукционный период с сохранением структуры цепей и отсутствием (или неулавливаемым методами ИКС) присоединения кислорода. **II.** Уменьшение $[\eta]$ – первый спад ММ вследствие бескислородной (или неулавливаемой методами ИКС) термофлуктуационной межмономерной деструкции макромолекул [3 -11]. Сохраняются [1 - 4, 11 – 13] заметные различия в $\Delta[\eta]_2$ $\Delta[\eta]_2$ полиизопренов и полибутадиенов: третичный атом углерода способствует намного большей диссоциации полиизопренов. **III.** Сохранение ММ, т. е. плато $[\eta]_3$ и второй индукционный период, с сохранением микроструктуры цепей и без заметного присоединения кислорода. **IV.** Повторное снижение $[\eta]$, сопровождающееся активным присоединением кислорода (с превышением времени начала образования ОН над СО-группами), а также израсходованием С=С связей и СН₂-групп. **V.** Перегиб изменений, «насыщение» $[\eta]$ до некоторых асимптотических зна-

чений, или стремление процесса «уйти» от термоокислительной деструкции. Дальнейшие эксперименты по оценке $[\eta]$ образцов провести не удалось – в конце этапа IV пленки теряли эластичность, а в зоне V становились хрупкими и теряли растворимость – на кривых $[\eta] = f(\tau)$ обозначено значком (×) [7–11].

При обработке и обсуждении полученных результатов нами использовались следующие обобщения и числовые величины (см. пп. а-д). Их значения определяли экстраполяцией ветвей кривых термоокисления, примеры которых приведены на рисунке:

а) τ_{k1} – экстраполяционное время индукционного периода, соответствующее незначительному уменьшению $[\eta]$; $\tau_{k1} = \tau_{n2}$; б) τ_{k2} – это время окончания периода II и начало периода III термоокисления пленок; в) $\tau_{n3} = \tau_{k2}$ – экстраполяционное время начала периода III, совпадающее с τ_{k2} ; г) $\tau_{k3} = \tau_{n4}$ – это время окончания периода III, совпадающее по времени с началом периода IV; д) $[\eta]_{пл3}$ – характеристическая вязкость, определенная расчетом в центре плато III, т.е. во время $(\tau_{k3} - \tau_{n3})/2$; е) $[\eta]_x$ – экстраполяционная величина, близкая по значению к гипотетической вязкости сшитого (нерастворимого) образца, соответствующая времени испытания τ_x

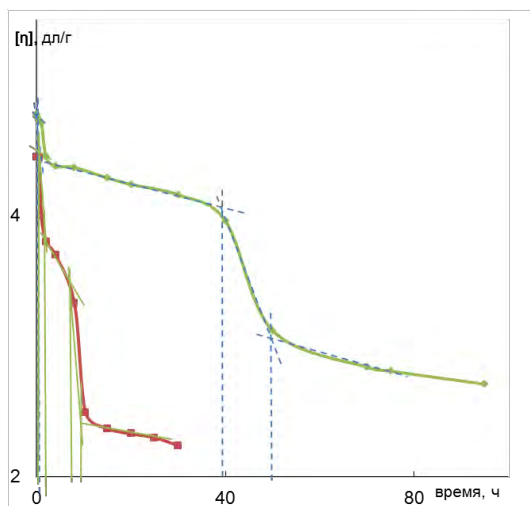


Рисунок. Зависимость характеристической вязкости пленок переосажденных и товарных каучуков толщиной 20 мкм от времени прогрева при 80 °C

Из обобщенных в таблице результатов следует, что очистка каучуков приводит к естественному ухудшению кинетических (оценивали по τ_i и их изменениям) и интенсивных (сравнивали значения $[\eta]_i$) характеристик.

Так, например, для очищенных и товарных эластомеров время индукционного периода τ_{k1} и τ_{k2} слабо меняется для пленок СКД, но в большей степени для товарных СКИ-3, что связано с повышенной склонностью последних к деструкции [3, 4, 11–13].

Однако в большей степени различия при переходе от «чистых» к «товарным» каучукам проявляются в области IV, т.е. при оксиде-струкции [3] полидиенов. Время $\tau_{n4} = \tau_{k3}$ как бы «отодвигается» (увеличивается) при вводе в каучук противостарителей аминного и фенольного типов.

В лучшем случае этот эффект предложено оценивать по ширине $\Delta\tau_3$ плато $[\eta]_3$ – процесса III, исходя из расчетных величин

$$\Delta\tau_3 = \tau_{k3} - \tau_{k2}.$$

Согласно приведенным в таблице расчетно-экспериментальным данным противостарители значительно расширяют «плато» $[\eta]_3$. Например, термообработка пленок СКДт при 80 °C увеличивает $\Delta\tau_3$ с 4 до 24,5 ч, а пленок СКИ-3 с 6,8 до 37,3 ч. При этом наблюдается:

1. «Расширение» области III вследствие увеличения времени начала процесса IV, поскольку $\tau_{k3} = \tau_{n4}$.

2. Это свидетельствует о меньшем влиянии данных противостарителей на процесс II – межмономерный распад цепей полидиенов. Например, для термоокисления при 80 °C «коэффициенты перехода» K_{t2} от товарного к очищенному СКДт равны:

$$\text{в зоне II } K_{t2} = \tau_{k2\text{тов}} / \tau_{k2\text{очищ}} = 4,5 \text{ ч} / 2,5 \text{ ч} = 1,8,$$

$$\text{в зоне IV } K_{t4} = \tau_{k4\text{тов}} / \tau_{k4\text{очищ}} = 49 \text{ ч} / 13,5 \text{ ч} = 3,6.$$

Аналогичным образом рассчитанные коэффициенты для СКИ-3 составляют (при 80 °C):

$$K_{t2} = \tau_{k2\text{тов}} / \tau_{k2\text{очищ}} = 2,5 \text{ ч} / 1,7 \text{ ч} = 1,5 \text{ и}$$

$$K_{t4} = 49 \text{ ч} / 10,8 \text{ ч} = 4,5.$$

При увеличении температуры термообработки пленок эти различия уменьшаются, поскольку расчеты для температуры 120 °C дают значения:

$$\text{СКД } K_{t2} = 1,9 \text{ ч} / 1,4 \text{ ч} = 1,36,$$

$$K_{t4} = 6,2 \text{ ч} / 4,2 \text{ ч} = 1,48,$$

$$\text{СКИ-3 } K_{t2} = 1,9 \text{ ч} / 1,1 \text{ ч} = 1,7,$$

$$K_{t4} = 10,5 \text{ ч} / 5,1 \text{ ч} = 2,06.$$

Основные характеристики термоокисления полидиенов

Тем- пе- рату- ра, °С	Переосажденные $[\eta]_0=2,96$ дл/г								Товарные $[\eta]_0=3,5$ дл/г							
	τ_{k1}	τ_{k2}	τ_{k3}	$\Delta\tau_{k3}$	τ_{k4}	τ_x	$[\eta]_{плз}$	$[\eta]_x$	τ_{k1}	τ_{k2}	τ_{k3}	$\Delta\tau_{k3}$	τ_{k4}	τ_x	$[\eta]_{плз}$	$[\eta]_x$
	СКДт - η в час, $[\eta]_i$ в дл/г															
80	0,5	2,5	6,5	4	13,5	50	2,33	1,6	0,8	4,5	29	24,5	49	95-100	3,15	2,2
100	0,4	2,3	4,2	1,9	7,8	22	2,3	1,48	0,6	2,2	10,2	8	15,6	35	2,9	2,05
120	0,3	1,4	2,1	0,7	4,2	8	2,1	1,3	0,4	1,9	4	2,1	6,2	11	2,4	1,9
τ_i^{80}/τ_i^{120}	1,67	1,8	3,1	-	3,21	6,25	1,11	1,23	2	2,37	7,25	-	7,9	8,82	1,31	1,16
	СКИ-3 - η в час, $[\eta]_i$ в дл/г															
	Переосажденные $[\eta]_0=4,45$ дл/г								Товарные $[\eta]_0=4,77$ дл/г							
80	0,35	1,7	8,5	6,8	10,8	30	3,63	2,25	1,5	2,5	39,8	37,3	49	95-100	4,25	2,75
100	0,25	1,3	5,1	3,2	8,5	17	3,35	1,95	0,9	2	15,5	13,5	20,8	45	4,1	2,6
120	0,2	1,1	3,9	2,8	5,1	12	3,0	1,67	0,8	1,9	8,5	6,6	10,5	25	2,7	2,0
τ_i^{80}/τ_i^{120}	1,75	1,55	2,18	-	2,1	2,5	1,2	1,35	1,88	1,32	4,68	-	4,8	4,0	1,57	1,38

Для уточнения причин подобной закономерности нами были введены коэффициенты $K_{\tau i}$ и по ним посчитаны изменения кинетических (временных τ_i) характеристик термоокисления исследуемых плёнок полидиенов.

Расчёты согласно экспериментальным данным таблицы производили по формуле

$$K_{\tau i} = \tau_i^{80} / \tau_i^{120},$$

где τ_i^{80} и τ_i^{120} – время завершения процессов I, II, III, IV и τ_x (V) при 80 и 120 °С. Из анализа расчётных значений $K_{\tau i}$ следует:

а) процессу II межмономерного распада цепей соответствуют более низкие значения $K_{\tau i2}$ (от 1,67 до 2,37 у СКД и от 1,32 до 1,88 у СКИ-3). Это означает, что с увеличением температуры прогрева плёнок происходит уменьшение времени межмономерных («бескислородных») разрывов макромолекул не более, чем в 2 раза;

б) процессу IV окисраспада [3] отвечают более высокие значения $K_{\tau i4}$ (от 3,21 до 7,9 у СКД и от 2,1 до 4,8 у СКИ-3), свидетельствующие о большем изменении (ускорении) присоединения кислорода к плёнкам исследуемых полидиенов.

Необходимо особо подчеркнуть, что величины $K_{\tau i4}$, характеризующие степень окисраспада [3] цепей, для очищенных каучуков намного ниже (например, у СКДт $K_{\tau i4} = 3,21$,

у СКИ-3 - $K_{\tau i4}=2,1$), чем для таковых, содержащих противостарители (у товарного СКДт $K_{\tau i4} = 7,9$, а у СКИ-3 - $K_{\tau i4} = 4,8$). Этот факт не согласуется с рассмотренным выше (п. б и п. 1) ускоряющим действием противостарителей на окислительные (окси)процессы при повышении температуры эксперимента.

Подобное обстоятельство требует дополнительного внимания но может быть связано с активирующим влиянием применяемых противостарителей на окислительные реакции IV типа. Фактически «ускоренный» окисраспад товарных каучуков ($K_{\tau i4}$ и $K_{\tau ix}$ близки к 8 у СКД и $\approx 4,4$ у СКИ-3, таблица), следующий из уменьшения времени τ_4 и τ_x (при увеличении температуры прогрева именно с 80 до 120 °С) свидетельствует об уменьшении эффективности действия применяемых противостарителей в процессах окисраспада. Это совпадает с отнесением [1 – 3] их к стабилизаторам первой группы - веществ, обрывающих реакции на стадии образования первичных свободных радикалов.

Однако подобному заключению противоречит наблюдаемое (см. п.1) большее стабилизирующее действие, этих же противостарителей в зоне IV - оксидеструкции исследуемых полидиенов, из чего следует как вариант отнесение их к превентивным ингибиторам старения полимеров.

Таким образом, исследованные аминные и фенольные радикальные противостарители сравнительно активны как превентивные ингибиторы при пониженных температурах, но менее активны в процессах окислительной защиты полидиенов при повышенных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров [Текст] / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева - М.: Высш. шк., 1988. - 312 с.
2. Кириллова, Э.И. Старение и стабилизация термопластов [Текст] / Э.И. Кириллова, Э.С. Шульгина. - Л.: Химия, 1988. - 240 с.
3. Шутилин, Ю. Ф. Физикохимия полимеров [Текст] / Ю.Ф. Шутилин. - Воронеж. 2012. - 841 с.
4. Шутилин, Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров [Текст] / Ю.Ф. Шутилин. - Воронеж, 2003. - 871 с.
5. Чичварин, А. В. Изучение термоокислительных процессов в эластомерных системах / Дис. ... на соиск. уч. ст. канд.хим. наук. Воронеж: ВГТА, 2005. - 121 с.
6. Шутилин, Ю.Ф. Особенности кинетики окисления пленок карбоцепных каучуков [Текст] / Ю.Ф. Шутилин, С.С. Барабин, О.С. Корнеева, О.В. Карманова, С.А. Провольнев, А.В. Шестопапов // Каучук и резина. - 2007. № 4. - С. 42-43.
7. Барабин, С.С. Свойства термоокисленных полидиенов в пленках различной толщины / Дис. ... на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Воронеж: ВГТА, 2008. - 147 с.
8. Шутилин, Ю. Ф. Аномалии в растворимости при окислении пленок полимеров [Текст] / Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова, А. В. Шестопапов, М. П. Завьялов, А. С. Казакова // Каучук и резина. - 2011. - № 2. - С. 40 – 42.
9. Шестопапов, А.В. Изучение процессов старения полимеров с различной степенью непереносимости / Дис. ... на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Воронеж: ВГТА, 2011. - 166 с.
10. Шутилин, Ю. Ф. Аномалии растворимости образцов, полученных многократной экструзией [Текст] / Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова, М.П. Завьялов, А.В. Шестопапов, М. С. Щербакова, А.В. Мешеряков // Пластические массы. - 2011. - № 2. - С. 59 – 60.
11. Шутилин, Ю.Ф. Термоокисление непереносимых и насыщенных эластомеров [Текст] / Ю.Ф. Шутилин, // Промышленное производство и использование эластомеров. - 2012. - № 2. - С. 15-18.
12. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров. [Текст] / Б.А. Догадкин. - М.: Химия, 1972. - 392 с.
13. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения. [Текст] / В.В. Киреев. - М.: Высш. шк., 1992. - 512 с.

