

Фундаментальная и прикладная химия, химическая технология

УДК 675.03.031.81

Профессор Ю.Ф. Шутилин,

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии переработки полимеров,
тел. (473) 249-92-37)

профессор С.Г. Тихомиров,

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем,
тел. (473) 255-38-75

профессор А.В. Жучков,

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра машин и аппаратов химических
производств, тел. (473) 249-91-13

профессор С.И. Коротин.

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра инженерной экологии и техногенной
безопасности, тел. (473) 249-60-24

Получение и окислительное старение пленок каучуков

Рассмотрено окислительное старение полидиенов, особенно важное для оценки эксплуатационной долговечности защитных пленок.

Oxidising ageing polydienes, especially important for an estimation of operational durability of protective films is considered.

Ключевые слова: термомеханоокисление, индукционный период, термофлуктуационная межмономерная деструкция, термоокислительная деструкция.

Процессы старения полимеров находятся в сфере постоянного внимания исследователей [1-4]. Однако окислительное старение полидиенов, особенно важное для оценки эксплуатационной долговечности защитных пленок – покрытий из каучуков, требует дополнительных исследований.

Изученные пленки полимеров получали отливом из 1 %-ных растворов на обычном натрийсиликатном предметном стекле, используемом в оптической микроскопии для подготовки и исследования образцов. Расчетную толщину пленок в пределах 10–100 мкм получали однократным или многократным (с промежуточной сушкой на воздухе) поливом 0,5 – 1,0 %-ого раствора полимера на поверхность подложки. При получении пленок толщиной 100–600 мкм на предметном стекле использовали 4 %-ные растворы, что, как показали контрольные опыты, не влияло на результаты эксперимента. Поверхностная энергия подложки (твердой межфазной поверхности) изменяет структуру приповерхностных и далее основных слоев полимеров.

Используя ранее полученный опыт [4-7], т. е. корреляцию между изменениями A_{CH_2} , $A_{C=C}$, A_{CO} , A_{OH} и $[\eta]_i$, τ_i , в том числе по перегибам $[\eta]$ в зонах I – V, исследование окислительного старения пленок каучуков при толщине от 10 мкм до 600 мкм проводили (рис. 1) с использованием в качестве подложки натрийсиликатных предметных стекол, применяемых в оптической микроскопии. Это позволило значительно упростить методику исследования термоокисления полидиенов, исключив из эксперимента специфические ИКС исследования, а также дорогостоящие стекла монокристаллов КВг для ИК-спектроскопии. Они выдерживали (с дополнительной обработкой и шлифованием поверхности) не более 5-7 экспериментов вследствие получения шитых неразстворимых пленок, плотно связанных с поверхностью КВг.

Контрольные эксперименты по одновременной оценке изменений ИК-спектров и $[\eta]$ термообработанных и снятых с поверхности стекла пленок показали [5] полную корреля-

цию результатов исследований в зонах I – IV и частично V – до времени τ_x – полного структурирования пленок.

Предложено данную методику распространить на другие системы «полимер – подложка», используя в качестве подложки инертные (неорганика) или химически активные (металлы, органика и неорганика) вещества, в том числе с различной поверхностной энергией. При анализе полученных данных учитывали уровни $[\eta]$, время τ_i начала и/или окончания перегибов на экспериментальных кривых. Обработку данных проводили исходя из закономерностей изменения основных свойств образцов в от их толщины: например, в форме функций $[\eta] = f(\delta)$ (рис. 2).

На рис. 1 приведены типичные зависимости характеристической вязкости от времени окисления пленок в воздушном термостате. Из анализа термоокислительных изменений характеристической вязкости (рис. 1) исследуемых пленок, которая, как указано выше, является обобщающим результатом превращений товарных каучуков, можно выделить пять зон (областей) изменения ММ или пять вариантов химических превращений исследуемых образцов.

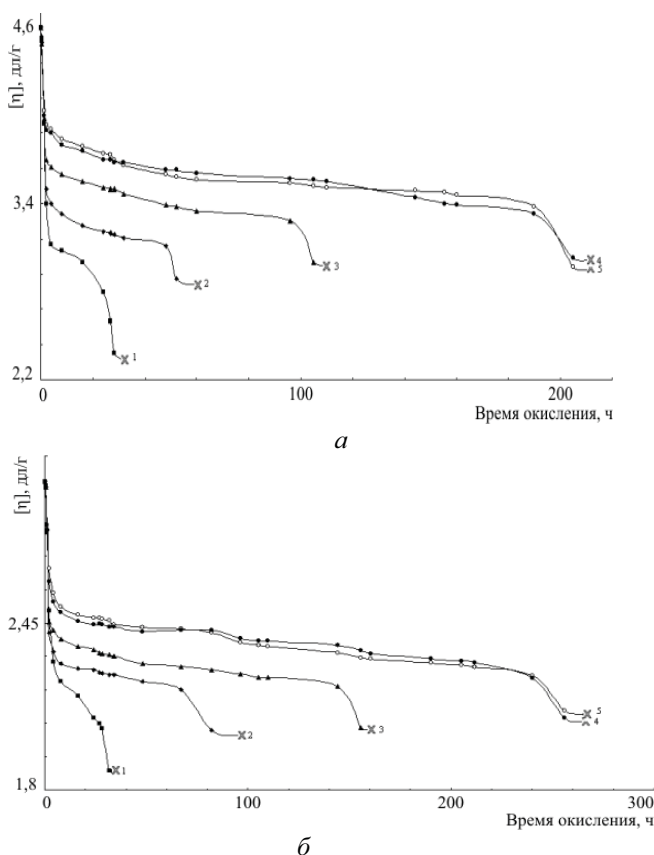


Рис. 1. Кинетика окисления на предметном стекле при 100 °С SKI-3 (а) и СКДн (б) в пленках толщиной (мкм): 1 – 100; 2 – 200; 3 – 400; 4 – 600; 5 – в крошке

I. Сохранение ММ – индукционный период $\tau_{и1}$ – с сохранением структуры цепей и отсутствием (или неулавливаемым методами ИКС) присоединения кислорода.

II. Уменьшение $[\eta]$ – первый спад ММ вследствие преимущественно бескислородной (или неулавливаемым методами ИКС) термофлуктуационной межмономерной деструкции макромолекул. Это основывается на более низкой [1] (на 74 кДж/моль) энергии диссоциации диаллильной (межмономерной) связи в 1,4-полидиеновой цепи, а также на сохранении доли основных элементов (CH_2 -групп и $\text{C}=\text{C}$ -связей) структуры цепей исследуемых эластомеров. Не наблюдается здесь заметного (методами ИКС) присоединения кислорода в товарных каучуках, содержащих противостарители. Межмономерный термический распад полидиенов констатируется и в классическом учебнике [1]. Там же указывается на относительно большее падение молекулярной массы в начальных стадиях термодеструкции карбоцепных эластомеров.

III. Сохранение ММ $\approx \text{const}$ – в течение плато $[\eta]$ индукционного периода, с сохранением структуры и без заметного присоединения кислорода к макромолекулам. В ИК-спектрах пленок [4, 5] сохраняются постоянные значения основных групп и связей ($-\text{CH}_2-$ и $-\text{C}=\text{C}-$), определяющих направление химических реакций в макромолекулах, а также не отмечено присоединение кислорода в форме CO и OH -групп.

IV. Снижение $[\eta]$, сопровождающееся присоединением кислорода (с предпочтительным началом образования карбонильных и гидроксильных групп), а также израсходованием $\text{C}=\text{C}$ -связей (полным до $A = 0$) и CH_2 -групп (до некоторого предела, т.е. $A \neq 0$). В окончательных продуктах окисления преобладают группы CO над OH .

V. Перегиб изменений («насыщение») $[\eta]$ или стремление процесса «уйти» от термоокислительной деструкции. Дальнейшие эксперименты по оценке $[\eta]$ пленок провести не удалось – в конце этапа IV пленки теряли эластичность и в зоне V становились хрупкими и теряли растворимость – на кривых $[\eta] = f(\tau)$ обозначено значком «x» (рис. 1). Наблюдаемое нетипичное явление потери растворимости в толуоле полимеров аномально [4-7], т.к. наблюдалось на фоне уменьшения их характеристической вязкости (т.е. ММ).

При изменении толщины пленок от 10 до 600 мкм (0,6 мм) в кинетике термоокисления пленок наблюдали появление по крайней мере 5 областей, которым соответствуют специфические признаки.

1. 10 ~ 20 мкм – δ_1 – приповерхностный слой (рис. 2) полидиенов с измененной (уплотненной) упаковкой (и свободным объемом) макромолекул. Увеличение уплотняющего эффекта на поверхности натрийсиликатного стекла в сравнении с поверхностью KBr приводит в данном случае к расширению до 20 мкм (в сравнении с 10 мкм у KBr) зоны ускорения всех видов химических реакций: при сохранении длительности процесса I. То есть при условии $\tau_{k1} = \tau_{k2} \approx \text{const}$ наблюдалось (рис.1) незначительное увеличение $\tau_{k4} = \tau_{k3}$, а также τ_x – времени полного структурирования пленок полидиенов.

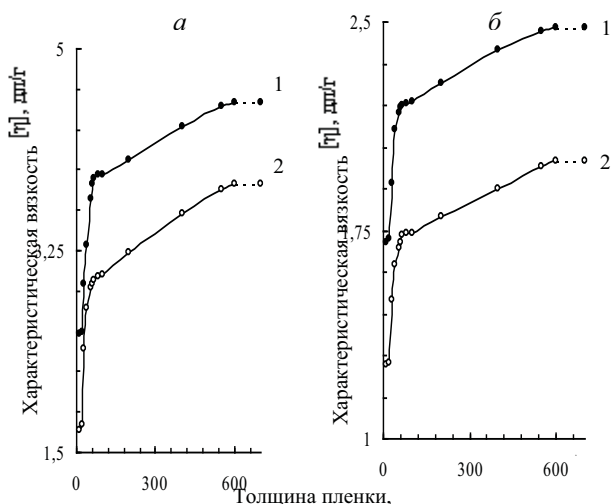


Рис.2. Характеристическая вязкость пленок каучуков: а - НК – 1, СКИ-3 – 2; б - СКДн – 1, СКДт – 2 окисленных на предметном стекле при 100 °С

Ускорение химических реакций в уплотненных приповерхностных (и других) слоях рассматривали исходя из представлений [8, С. 68] о полихроматизме в микродиффузионном режиме.

Для межмономерного (парного) распада цепей в процессе II, расстояние в радикальных парах мало ~ 4 – 6 Å [8, С. 95], поэтому они менее устойчивы и гибнут путем безактивной рекомбинации. В данном случае повышенная степень уплотнения упаковки цепей и

уменьшение свободного объема определяют более высокую вероятность рекомбинации термофлуктуационно возникших пар радикалов (образовавшихся в результате термофлуктуационного распада цепей) друг с другом, но в большей мере со своим окружением. Это предположение действительно для обоснования как процесса II межмономерного разрыва макромолекул, так и термоокисления цепей полидиенов на этапах IV и V изменения характеристической вязкости и др. молекулярно-структурных пленок товарных полидиенов.

Вероятно, здесь к процессам IV и V следует применить и представления [8, С. 95] о физической диффузии как механизме миграции валентности. Полагая, что практически всегда (за исключением лишь радикальных пар) среднее расстояние между (непарными) радикалами оставляет $10^2 - 10^3$ Å, встреча (рекомбинация) разнотипных радикалов (в том числе с участием кислорода в процессах IV и V) обеспечивается самодиффузией макромолекул. В данном случае увеличение плотности упаковки, возможно, способствует уменьшению расстояний между разнородными рекомбинирующими радикалами, и этим повышается вероятность осуществления термоокислительных процессов IV и V.

Максимальному уплотняющему результату в пленках полидиенов толщиной 5 – 10 мкм (на KBr) или 10 – 20 мкм (на предметном стекле) соответствует и максимальное снижение характеристической вязкости в зонах II и IV термоокисления пленок с соответствующим высоким уровнем среднего числа h_d осколков распада макромолекул.

2. 20 ~ 40 мкм – δ_2 – приповерхностный слой. Монотонное возрастание $[\eta]_{пл}$ с увеличением толщины пленок указывает на постепенное ослабление поверхностных сил и уменьшение плотности упаковки макромолекул с соответствующим ослаблением химической активности полидиенов в процессах II и IV (V). Это согласуется с представлениями [9, С.75] о масштабе структурного дальнего действия высокоэнергетической твердой поверхности на полимер, достигающего десятков мкм. Рассматриваемое ниже в 3 – 5 влияние диффузии кислорода здесь, при $\delta_2 \approx 40$ мкм не проявляется.

Указывают [10, С. 110], что скорость термоокисления при 240 °С полидиметилфениленоксида при толщине пленки от 100 до

20 мкм остается практически постоянной. Это полностью соответствует обычной зависимости скорости химических реакций от толщины окисляющегося образца.

Это согласуется также с экспериментально установленной [11] толщиной до 80 – 100 мкм и пленок каучука СКБ, ниже которой вид кинетической кривой окисления еще не отличается от таковых для более тонких пленок.

3. 40 ~ 80 мкм – замедление темпов роста характеристической вязкости вследствие ослабления действия приповерхностных сил подложки и смешанно-диффузионного 3 и диффузионно-кинетического 2 режимов, реализуемых в этих пленках полидиенов, параллельно.

4. 80 ~ 100 мкм – примерно постоянные значения характеристической вязкости: $[\eta]_{пл3}$ и $\tau_{н3}$, $\tau_{к3}$, $\tau_{к4}$, τ_x (рис.2), свидетельствующие о снижении практически до нуля темпов уменьшения химической активности всех анализируемых реакций от II до V типа. Объяснения этому экспериментально наблюдаемому явлению пока не найдено. Оно может быть связано с превращением [8] режима 3 (реакции гомофазны) в диффузионно-кинетический режим 2. При сопоставимости скоростей диффузии кислорода и изменения структуры все процессы II – V начинаются с поверхности, а граница изменения структуры смещается вглубь образца – с поверхности до подложки, до формирования плотной пленки, толщиной 80 – 100 мкм во всем объеме. Аналогичный хрупкий маслообразный слой, толщиной около 10^{-7} м формируется на поверхности полимеров при о з о н и о м с т а р е н и и .

5. 100 ~ 600 мкм слабое и монотонное (рис.2) увеличение всех характеристик (τ_i , $[\eta]_i$) термоокисления пленок полидиенов, свидетельствующее о постепенном увеличении вклада диффузии кислорода в химические реакции. Подобное снижение скорости окисления при 240 °С полидиметилфениленоксида при толщине его пленок более 100 мкм [10, С.110] относили к трудностям диффузии кислорода во внутренние слои образца. В работе [12, С.75] отмечают, что на разломе «толстого» образца полистирольного пластика краевые слои окрашены, а внутренние слои практически не изменяют цвет. Это совпадает с режимом коррозионного старения, в котором при скорости изменения структуры, значи-

тельно превышающей скорость диффузии кислорода в полимере, все процессы происходят в тонком реакционном поверхностном слое, который постепенно продвигается вглубь образца. С увеличением толщины пленок в этом случае наблюдается постепенное усреднение (например, расширение ММР на фоне снижения ММ) всех параметров (τ_i , $[\eta]_i$) термоокисления полидиенов.

В экспериментах [11] истирание предельно окисленной пленки СКБ толщиной 160 мкм разрушило наружную пленку, что обеспечило доступ кислорода к свежим (неокисленным) слоям и возобновило процесс термоокисления каучука.

Пленки толщиной 600 мкм и более окисляются так же, как и каучуки в виде крошки из частиц средних размеров 2 – 3 мм (рис.1 и 2). Практически полное совпадение всех параметров термоокисления в данном случае связано, вероятно, с равновесием процессов диффузии через образовавшуюся поверхностную пленку и скоростью реакций по всему объему образца. Аналогичный характер термоокисления АБС сополимера при 150°C имеет место в [12, С.76] в форме асимптотического замедления присоединения кислорода к пленкам толщиной более 400 мкм.

Подобные процессы описываются диффузионным режимом и типичны для химических реакций полимеров с газовыми агрессивными средами, что достаточно подробно рассмотрено в [10].

Существенную информацию о физико-химической природе процессов I – V можно извлечь из сравнения времен τ_i . Отдельной характеристикой термоокисления является сочетание двух параметров $[\eta]_x$ и τ_x , определяющих время завершения эксперимента по измерению $[\eta]$ (таблица). На фоне снижения характеристической вязкости (рис.1) наблюдается аномальное явление затвердевания и далее потеря растворимости в толуоле пленок и крошки полидиенов (обозначено на всех кривых $[\eta] = f(\tau)$ знаком «х», рис. 1). Аномалия объясняется неравнозначным (топохимическим) термоокислением цепей внутри (происходит преимущественный распад более регулярно построенных скелетных связей) и с наружной части (преимущественное сшивание менее регулярных участков и цепей) клубков макромолекул. Более подробно механизм этого явления рассмотрен в работе [13].

Т а б л и ц а

Значения τ_x исследуемых полидиенов в зависимости от условий термостатирования при 100 °С

Вид подложки		Толщина пленки, мкм										
		3	5	10	20	30	40	80	100	200	400	600
		τ_x , ч										
НК	KBr	12,5	12,5	25	31	36	40	46	49	-	-	-
	Предметное стекло	-	-	19	19	23	28	36	36	105	205	315
	Между двумя предметными стеклами	-	-	-	400	-	-	-	-	-	-	-
	В крошке	315										
СКИ-3	KBr	9	10	17	21,5	23	31,7	35,5	37,5	-	-	-
	Предметное стекло	-	-	14	14	17	23	31,7	31,7	60	110	211
	Между двумя предметными стеклами	-	-	-	225	-	-	-	-	-	-	-
	В крошке	211										
СКД-нд	KBr	11	11	21,5	28	32	36	42,5	45	-	-	-
	Предметное стекло	-	-	16,3	16,3	21,5	25	34	34	96	160	266
	Между двумя предметными стеклами	-	-	-	325	-	-	-	-	-	-	-
	В крошке	266										
СКД-т	KBr	7,3	7,3	16,3	21,5	29,7	32,5	35	-	-	-	-
	Предметное стекло	-	-	12	12	16,3	21,5	29,7	29,7	48	81	160
	Между двумя предметными стеклами	-	-	-	150	-	-	-	-	-	-	-
	В крошке	160										

Таким образом, исследование пленок каучуков выявило пять различных по структуре и химическим свойствам областей – от пристенных до бесконечно удаленных от поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров [Текст] / Б.А. Догадкин. – М.: Химия, 1972. – 392 с.
2. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения [Текст] / В.В. Киреев. – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
3. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров [Текст] / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
4. Шутилин, Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров [Текст] / Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж, 2003. – 871 с.
5. Барабин, С.С. Свойства термоокисленных полидиенов в пленках различной толщины [Текст] / С.С. Барабин. – Воронеж, 2010. – 157 с.
6. Шутилин, Ю.Ф. Аномалия растворимости при окислении пленок полимеров [Текст] / Ю.Ф. Шутилин, О. В. Карманова, А. В. Шестопапов [и др.] // Каучук и резина. – 2011. – № 2. – С. 41 – 42.
7. Шутилин, Ю. Ф. Аномалия растворения образцов, полученных многократной экструзией [Текст] / Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова, М. П. Завьялов [и др.] // Пластические массы. – 2011. – № 2. – С. 59 – 60.
8. Эммануэль, Э.М. Химическая физика старения и стабилизация полимеров [Текст] / Э.М. Эммануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Химия, 1982. – 230 с.
9. Привалко, В.П. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов [Текст] / В.П. Привалко, В.В. Новиков, Ю.Г. Яновский. – Киев: Наукова думка, – 1991. – 232 с.
10. Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров [Текст] / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин. М. – Химия, 1986. – 256 с.
11. Кузьминский, А.С. О механизме окисления синтетических каучуков. Исследования в области высокомолекулярных соединений [Текст] / А.С. Кузьминский, Т.Г. Дегтева, К.А. Лаптева // Доклады на 6-й конф. по ВМС. М.-Л.: АН СССР, 1949. – С. 117-128.
12. Шестопапов, А.В. Изучение процессов старения полимеров с различной степенью неопределенности свойств / Дисс. ... на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Воронеж: ВГТА, 2011. – 166 с.