

УДК 678.5: 66.063

Профессор Ю.Ф. Шутилин, аспирант И.К. Серегина,
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии переработки полимеров,
тел. (473) 249-92-37

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

доцент В.И. Аксенов
Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим»,
тел.(495) 777-55-00 доп.38-62

Термоокисление диеновых эластомеров

Рассмотрены химические реакции, происходящие в полимерах, как термофлуктуационный процесс. Изучено влияние дефектов структуры макромолекул на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полидиенов при термоокислении эластомеров.

Chemical reactions in polymers are considering as thermo-fluctuation process. Studying of influence of defects of structure macromolecul on molecular weight and molekularno-mass distribution polydienes at thermooxidation elastomers.

Ключевые слова: полидиены, окисление, термодеструкция, молекулярная масса.

Старению эластомеров при температурах хранения, переработки и эксплуатации посвящено большое количество исследований [1-5]. Описание процесса окисления каучуков и резин осложняется такими факторами, как одновременное течение различных реакций и влияние внешних условий (температуры и характера её изменения, размеров образца, материала подложки и пр.).

Термофлуктуационный подход к обоснованию механизмов химических реакций в полимерах [1,2] открыл новые возможности объяснения химических реакций, происходящих в эластомерных системах с участием активных центров макромолекул.

В качестве объектов исследования использовали диеновые каучуки СКИ-3 и «титановый» СКДт, окисленные при 100 °С в виде крошки средних размеров 2-3 мм и в виде «кубиков» размером 10×10×10 мм (в массе). Из геометрического центра кубиков, отбираемых в ходе термоокисления в массе, вырезали образцы размером 2×2×2 мм.

Структуру и состав цепей каучуков при термоокислении изучали методом ИКС на приборе марки «Shimadzu IRPrestige-21» в диапазоне частот 4000-400 см⁻¹. Изменения молекулярной массы полимеров при термоокислении оценивали по значениям характеристической вязкости толуольных растворов и

гель-хроматографическими анализами на приборе «Breeze».

На рис. 1 и 2 представлены зависимости основных молекулярно-структурных характеристик каучуков СКИ-3 и СКДт (в крошке и массе) от продолжительности окисления при 100 °С. Согласно этим кривым в кинетике окисления каучуков можно отметить 5 зон изменения характеристической вязкости, которые фиксируются по изменениям молекулярной массы каучуков:

I – индукционный период;

II – резкое (первое) снижение молекулярной массы, которое относится к деструкции слабых межмономерных связей с нефиксируемым методом ИКС участием кислорода;

III – плато характеристической вязкости вследствие равновесия конкурирующих процессов деструкции и структурирования цепей, также с минимальным присоединением кислорода;

IV – повторное снижение характеристической вязкости, сопровождающееся присоединением кислорода и расходом групп CH_2 -групп;

V – плато характеристической вязкости, которое заканчивается увеличением жёсткости образцов и потерей их растворимости. Интенсивность полос поглощения кислород-

содержащих соединений (ОН и С=О-групп) здесь максимальна и меняется незначительно.

Гель-хроматографические исследования полидиенов подтвердили уменьшение их молекулярной массы, но неожиданным оказалось сужение ММР как следствие малоокислородного распада цепей в зоне II. Предполагается, что в данном случае предпочтительная деструкция высокомолекулярных фракций полидиенов тем выше, чем больше количество в их цепях дефектных межмономерных 1,4-цис-транс-1,2(3,4)-переходов.

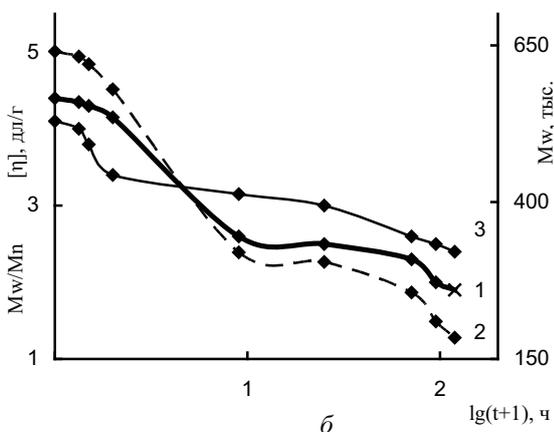
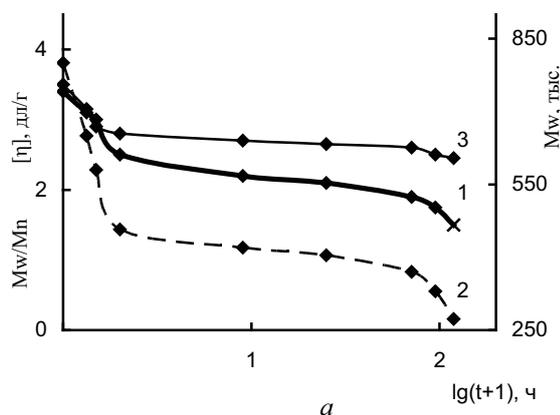


Рис. 1. Основные гель-хроматографические характеристики термоокисления при 100 °С каучука SKI-3 (а) и SKDt (б) в крошке 2-3 мм: 1 – характеристическая вязкость; 2 – M_w ; 3 – M_w/M_n .

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что характеристическая вязкость полностью коррелирует с изменением всех видов ММ, что доказывает возможность определения характеристической вязкости как молекулярно-структурного параметра термоокисления каучуков. Особо отметим уменьшение дисперсности (Р) каучуков в ходе их деструкции.

Индукционный период, предшествующий началу первого спада, для полиизопренов равен 0,33, а для полибутадиенов – 0,5 часа (рис. 1, а, б), что не совпадает с таковым для образцов каучуков, окисленных в массе (рис. 2, а, б), у которых время индукционного периода составляет 0,5 и 1 ч. Это связано с различием во времени достижения диффузионного равновесия в крошке и массе, поскольку размер испытуемых образцов отличается друг от друга.

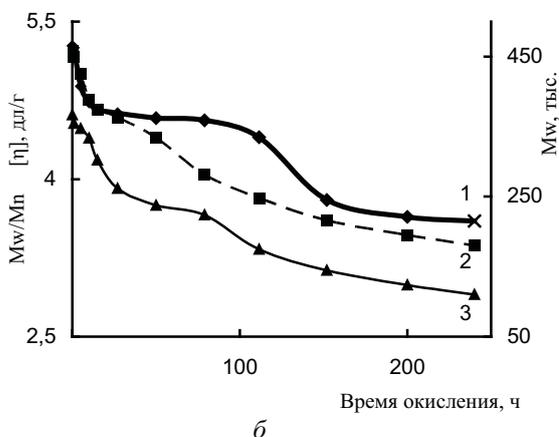
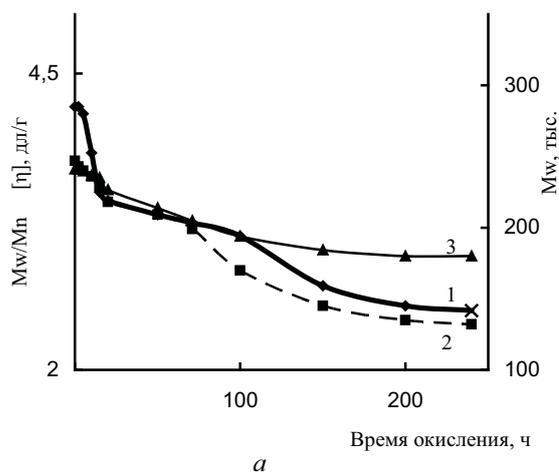


Рис. 2. Основные гель-хроматографические характеристики термоокисления при 100 °С каучука SKI-3 (а) и SKDt (б) в массе: 1 – характеристическая вязкость; 2 – M_w ; 3 – M_w/M_n .

При этом основное уменьшение Р наблюдали во второй межмономерной зоне распада цепей. Это объясняется межмономерным распадом слабых 1,4-цис-транс-1,2-3,4-переходов самых высокомолекулярных фракций каучуков, которые, вероятно, образуются на завершающем этапе их синтеза.

Как и следовало ожидать, темпы деструкции более регулярных бутадиеновых каучуков ниже изопреновых, поскольку в последних имеются дефекты структуры типа «голова к голове», «хвост к хвосту». Следует также отметить, что темпы деструкции и глубина протекающих процессов, проходящих в «массе» на втором ее этапе, несколько ниже таковых для крошки. Это вероятнее всего связано с незначительным содержанием растворенного в образце полимера кислорода, который способствует ускорению процесса деструкции [1].

Изменения структуры исследуемых полидиенов в ходе окисления фиксированы по результатам ИК-спектроскопии образцов. Анализ и обобщение кривых вида $A_i = f(\tau)$ показывает, что при достаточно длительном термостатировании образцов ($\approx 70 - 195$ ч) на спектрах появляются (рис. 3, 4) полосы, принадлежащие $-C=O$ (1720 см^{-1}) и $-OH$ (3440 см^{-1})-группам, что соответствует присоединению кислорода к исследуемым полидиенам, окисленным в крошке. При этом отмечено снижение интенсивности проявления полос, принадлежащих $-CH_2$ (1460 см^{-1}) и *цис-транс*- (840 см^{-1}) фрагментам основной цепи.

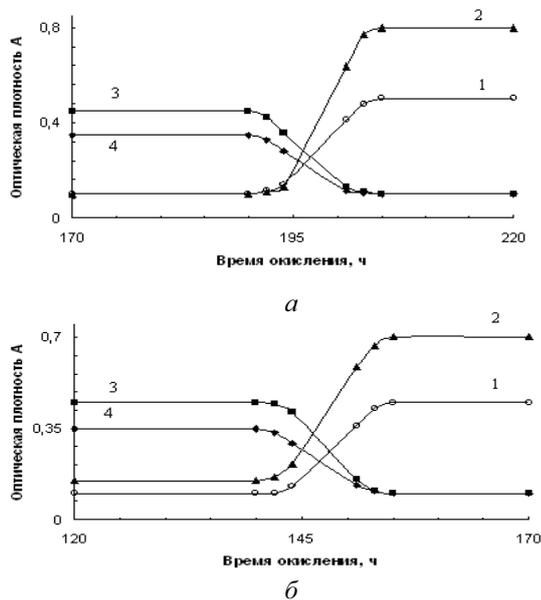


Рис. 3. Зависимость оптической плотности полос поглощения 1 - $-OH$; 2- $-C=O$; 3- $-CH_2$ групп; 4- $-C=C-$; 5- $[\eta]$ – характеристическая вязкость связей каучуков SKI-3 (а) и SKDt (б), окисленных в крошке размером 2-3 мм, от времени окисления при $100\text{ }^\circ\text{C}$

Принимали, что в центре кубика размером $10 \times 10 \times 10$ мм распад цепей происходит с малым участием кислорода. Исследование термообработанных образцов подтвердило это предположение: даже через 250 ч прогрева внутри «кубиков» SKI-3 и SKDt в ИК-спектрах наблюдали появление слабых ($A \leq 0,15$) полос поглощения, соответствующих появлению OH и CO -групп по сравнению с таковыми образцами, окисленными в крошке.

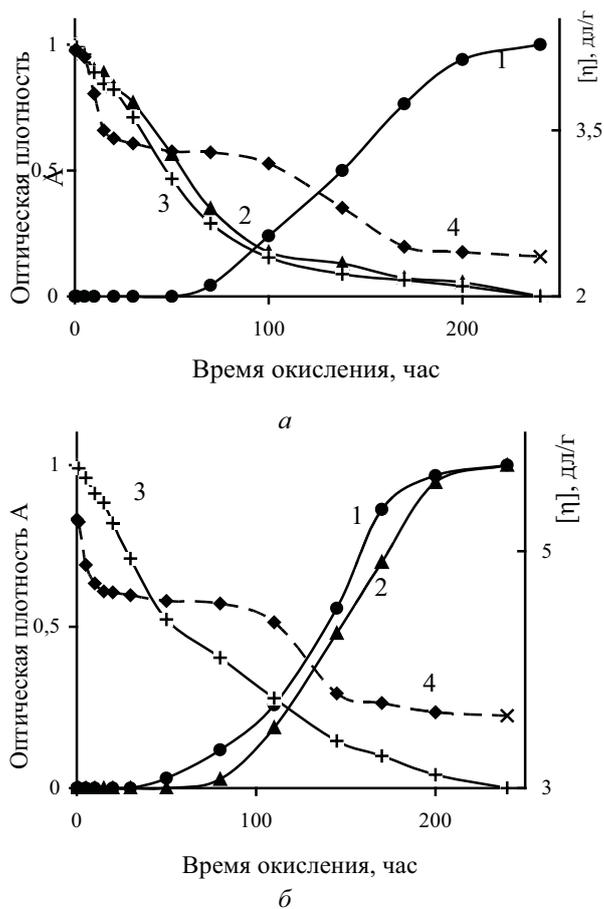


Рис. 4. Зависимость относительной оптической плотности полос поглощения 1- $-OH$; 2- $-C=O$; 3- $-C=C-$; 4- $[\eta]$ – характеристическая вязкость связей каучуков SKI-3 (а) и SKDt (б), окисленных в массе от времени окисления при $100\text{ }^\circ\text{C}$

Анализ ИК-спектров каучуков, окисленных в массе, позволяет сделать следующие заключения:

- интенсивный спад характеристической вязкости в начале прогрева практически не сопровождался присоединением кислорода. Этот факт свидетельствует или о бескислородной

деструкции или же таковой, участие кислорода в которой методом ИКС не фиксируется; интенсивность полос поглощения —C=C— связей (840 см^{-1}) снижается в процессе термоокисления, что связано с их расходом на сшивание полимеров, поскольку при максимальном времени термостатирования образцы полностью заструктурировались, вследствие чего они не растворялись в толуоле;

- полосы поглощения гидроксильных групп —OH (3440 см^{-1}) присутствуют, но в достаточно малом количестве по сравнению с таковыми образцами, но окисленными в крошке;

- полосы поглощения карбоксильных групп —C=O (1720 см^{-1}) отсутствуют в термостатированных образцах каучука СКИ-3, окисленных в массе;

- полосы поглощения групп —CH_2 отсутствуют в термостатированных образцах каучука СКДт, окисленных в массе.

Независимо от вида образца более регулярные каучуки более устойчивы к активному присоединению кислорода, что явно видно для всех исследуемых полидиенов.

Таким образом, учитывая данные ИК-спектроскопии (рис. 3, 4), можно сделать вывод об участии кислорода воздуха на втором этапе окисления полидиенов. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что периоды присоединения активного кислорода, определенные как методом ИКС, так и вискозиметрическим методом, совпадают.

В процессе термоокислительной деструкции макромолекула полимера претерпевает структурные изменения. Деструкция цепей приводит к увеличению количества отрезков цепей и сужению ММР. Для оценки степени изменения структуры введено понятие число «осколков», позволяющее дать предварительный анализ кинетики химических реакций. Оно определяется по формуле, полученной из классического уравнения Марка – Куна - Хаувинка:

$$h_A = \frac{\dot{I}_i}{I} = a \sqrt{\frac{[\eta_0]}{[\eta_{i\infty}]}}$$

где $[\eta_0]$ – величина характеристической вязкости до начала термоокисления у исходного каучука, дл/г; $[\eta_{i\infty}]$ – величина характеристической вязкости, соответствующая асимптоти-

ческому значению в зоне III или IV, дл/г, $a = 0,75$ – константа, оптимизированная из данных Ван Кревелена.

Результаты оценки изменения структуры исследуемых образцов (в крошке и массе) представлены в таблице.

Таблица

Критерии деструкции в зоне плато и по завершении испытаний ($h_{д3}/h_{д5}$) термоокисленных образцов

Каучуки	Критерии деструкции термоокисленных образцов	
	в крошке	в массе
СКИ-3	2,39/3,97	1,39/1,97
СКДт	2,22/3,39	1,22/1,46

Специфическая структура симметричных мономерных цепей 1,4-полибутадиенов – отсутствие нерегулярностей вида «г-г» и «х-х» – объясняет меньшую степень распада цепей СКИ-3 по отношению к СКДт. Из анализа результатов таблицы следует, что с уменьшением степени регулярности цепей, то есть с увеличением числа 1,4-*цис-транс*-1,2-3,4-межмономерных переходов, уменьшается среднее число разрывов $h_{дi}$ макромолекул полидиенов, что в сочетании с потерей растворимости образцов в толуоле на фоне снижения характеристической вязкости связано со сдвигом конкурирующих процессов в сторону сшивания от СКИ-3 к СКДт.

В данном случае глубина деструкции, определяемая числом осколков цепи, для одного и того же мономерного производного ВМС (например, различных по структуре полиизопренов и полибутадиенов) будет определяться числом дефектов в макромолекуле. Причем эта гипотеза равным образом справедлива для обоснования и термофлуктуационно-радикальной (на этапе II) и термофлуктуационно-окислительной (на этапе IV) деструкции полидиенов.

В целом кинетика деструкции цепей полидиенов в массе (т.е. в «бескислородном» режиме) описывается теми же пятью зонами, но при очень слабом (данные ИКС) участии кислорода на стадиях IV-V. Это, вероятно, связано с ослаблением деструктурирующего влияния растворенного в каучуках кислорода

вследствие отсутствия диффузии в «массивный» образец воздуха, приводящей к значительному снижению эффективности процессов окисления цепей внутри массивных образцов.

Таким образом, выявлены новые особенности процесса термоокислительного старения полидиенов, окисленных в крошке и массе, заключающиеся в том, что при снижении молекулярной массы в ходе термообработки наблюдаются два последовательных процесса. Первый процесс соответствует бескислородной деструкции основной цепи полимера, а второй – окислению. У полидиенов, термоокисленных в массе, не наблюдалось значительного присоединения кислорода на завершающих стадиях уменьшения ММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров [Текст] / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж, 2003.
2. Шутилин, Ю.Ф. Аномалии в измерениях вязкости каучуков [Текст] / Ю.Ф. Шутилин, М.С. Босых, Н.Н. Тройнина, Н.Л. Клейменова // Каучук и резина. – 2003. - № 5. -С. 15-21.
3. Шутилин, Ю.Ф. О термофлуктуационно-активационном описании химических реакций в полимерах [Текст] / Материалы 39 отчетной научной конференции ВГТА за 2000 год. Часть 1. / Ю.Ф. Шутилин, Н.Н. Тройнина. – Воронеж, 2001.
4. Барабин, С.С. Изучение кинетики окисления каучуков с различным строением цепей [Текст] / С.С. Барабин, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова // Материалы XLIV отчетной научной конференции за 2005 год. Ч 2. - Воронеж, 2006.
5. Чичварин, А.В. Тепловое старение СКИ-3 [Текст] / А.В. Чичварин, Н.Н. Тройнина // Материалы XLII отчетной научной конференции за 2003 год. Ч.2. –Ворнеж, 2004. – С. 45-47.