

УДК 678.4.023

Ю. Ф. Шутилин, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);
А. С. Казакова, кандидат технических наук, ассистент (ВГУИТ);
О. В. Карманова, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
А. В. Касперович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИДИЕНОВ

В настоящее время синтетический изопреновый каучук (СКИ), близкий по структуре и свойствам к натуральному каучуку (НК), может практически полностью заменить НК в производстве автомобильных шин и резинотехнических изделий. Актуальной задачей является исследование процессов старения полимеров и изделий из них, оценка влияния различных факторов на окислительную устойчивость полимеров и подбор эффективных способов защиты полимеров от старения. В работе проведено моделирование старения ингибированного (товарного) и пересаженого (очищенного) полиизопрена.

Synthetic isoprene rubber (SIR) is similar in structure and to the properties of natural rubber (NR). Currently, it can almost completely replace NR in the production of automobile tires and rubber products. An urgent task is to study the aging processes of polymers and their products, assess the impact of various factors on the oxidative stability of polymers and the selection of effective ways to protect polymers from aging. We simulated aging of inhibited (commodity) and reprecipitation (purified) polyisoprene.

Введение. Изменения свойств заправленных противостарителями, т. е. товарных, полидиенов представляют практический интерес для оценки ингибированного старения при температурах хранения, эксплуатации (20°C) и переработки (до 100°C) каучуков. Установлено, что имеющиеся в товарных каучуках противостарители снижают объективность оценки эффектов старения, что связано с их неконтролируемым влиянием на химические реакции стабилизаторов технических каучуков. Это затрудняет получение воспроизводимых и достоверных результатов.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовали образцы товарного

(промышленного) и очищенного (пересаженого) каучука СКИ-3. Из толуольных 1%-ных растворов каучука получали пленки толщиной 20 мкм на предметных натрий-силикатных стеклах. Образцы прогревали в термостате в течение 0,1–45,0 ч при 100°C и на воздухе при 20°C 1–40 сут с периодическим отбором проб (стекло с пленками) на испытания. Характеристическую вязкость толуольных растворов пленок оценивали на капиллярном вискозиметре ВПЖ-2.

На рис. 1 представлены изменения характеристической вязкости образцов-пленок товарного полиизопрена СКИ-3, окисленного при 20 и 100°C.

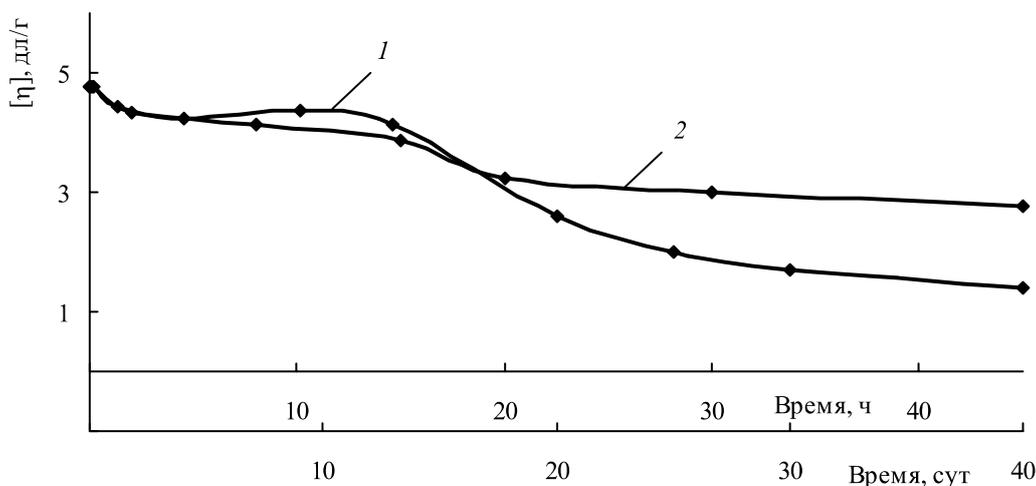


Рис. 1. Изменения характеристической вязкости пленок товарного СКИ-3 от времени прогрева:
1 – в сутках при 20°C; 2 – в часах при 100°C

При анализе и обсуждении экспериментальных данных в качестве опорных точек были приняты: изменение характеристической вязкости в результате первого спада характеристической вязкости $\Delta[\eta]_1$, изменение характеристической вязкости в результате второго спада характеристической вязкости $\Delta[\eta]_2$, общее снижение характеристической вязкости $\Delta[\eta]_{\text{общ}}$.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, согласуются с рассмотренными ранее [1, 2, 3] пятью зонами изменения характеристической вязкости и отмечены при 20 и 100°C у товарных полидиенов:

I – индукционный период, в котором не отмечено видимого присоединения кислорода;

II – первый спад характеристической вязкости, связанный с межмономерным разрывом макроцепей по слабым «дефектным» связям, а не с присоединением кислорода;

III – выход кривых на плато – сохранение или слабое изменение молекулярной массы – компенсация процессов деструкции структурированием при незначительном присоединении кислорода и расхождении CH_2 -групп;

IV – повторный спад характеристической вязкости, сопровождающийся активным присоединением кислорода и одновременным уменьшением доли CH_2 -групп – окислительная деструкция;

V – выход кривых на плато после повторного спада характеристической вязкости – стабилизация структуры образцов.

Подобным образом описывается кинетика окисления пересаженных полидиенов при 100°C.

Пересаженные полидиены нормативно чисто моделируют поведение пленок каучуков при термостатировании в условиях хранения и

переработки. На рис. 2 представлены изменения характеристической вязкости в образцах пленках пересаженного СКИ-3, окисленного при 20 и 100°C соответственно.

При 20°C у всех пересаженных полидиенов наблюдалась несколько иная кинетика старения, а поэтому нами выделены три этапа окисления (табл. 1), а именно:

1 – индукционный период;

2 – продолжительный спад характеристической вязкости, в начале которого отмечено присоединение кислородсодержащих групп и расхождение CH_2 -групп. Этот этап можно описать суммарным эффектом проявления зон II–III–IV;

3 – плато – стабилизация молекулярной массы, эквивалентная зоне V.

При анализе и обобщении результатов исследования здесь и далее были использованы следующие экстраполяционные параметры кинетики старения каучуков по зонам I–V:

$\tau_{k1} = \tau_{n2}$ – экстраполяционный период, соответствующий времени окончания индукционного периода (I) и начала межмономерной деструкции (II);

$\tau_{k2} = \tau_{n3}$ – окончание II и начало III периода;

$\tau_{k3} = \tau_{n4}$ – окончание III и начало IV периода;

$\tau_{k4} = \tau_{n5}$ – окончание IV и начало V периода;

τ_x – время потери растворимости пленок в толуоле.

Для трехэтапного окисления приняты следующие экстраполяционные параметры:

$\tau_{k1} = \tau$ – индукционный период;

τ_{k2-4} – межмономерно-окислительный распад цепей;

τ_5 – выход на плато, соответствующий $[\eta]_{\text{пред}}$, поскольку в ходе старения пленок при 20°C не достигалась потеря их растворимости при времени τ_x .

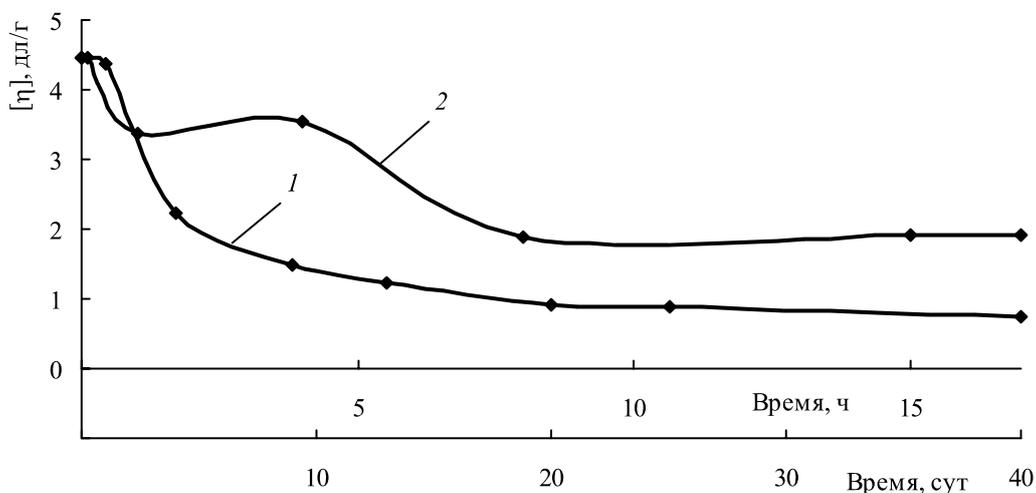


Рис. 2. Изменения характеристической вязкости пленок пересаженного СКИ-3 от времени прогрева: 1 – в сутках при 20°C; 2 – в часах при 100°C

Таблица 1

Изменения характеристической вязкости по периодам в зависимости от типа полимера

Каучук	20°C			100°C		
	$\Delta[\eta]_1$	$\Delta[\eta]_2$	$\Delta[\eta]_{\text{общ}}$	$\Delta[\eta]_1$	$\Delta[\eta]_2$	$\Delta[\eta]_{\text{общ}}$
Товарный						
СКИ-3	0,47	2,90	3,37	0,77	1,25	2,02
Переосажденный						
СКИ-3	3,60			0,91	1,64	2,55

Любую кривую зависимости характеристической вязкости от времени окисления можно разделить на пять участков (товарные полидиены при 20 и 100°C и переосажденные при 100°C): три линейных и два нелинейных (рис. 3). Каждый из участков, представляющих определенный этап изменения характеристической вязкости в процессе окисления, можно представить функцией конкретного вида. Для линейных участков это будет функция

$$f = ax + f_0,$$

для нелинейных

$$f = e^{ax} + f_0.$$

Описанные таким образом участки кривой характеризуются параметром a , определяющим спад характеристической вязкости, т. е. скорость деструктуризации полимера на определенном временном отрезке.

С помощью аппроксимации можно получить параметр a для каждого участка кривой. Таким

образом, появляется возможность количественного сравнения ингибированных и товарных полидиенов. Следует отметить, что первый участок, представляющий индукционный период, является отрезком, соединяющим две или более точек, а параметр a равняется тангенсу угла наклона этого отрезка. Параметры остальных участков вычисляются в результате аппроксимации предлагаемыми функциями.

Представим общий вид функции, описывающей кривую характеристической вязкости (рис. 3б–3е), как сумму значения вязкости в начальный момент времени и значений пяти функций на соответствующих участках:

$$y = \eta_{\text{max}} + f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5,$$

причем вид функции f_1 нам известен, а каждая из функций f_2 – f_5 аппроксимирует кривую вязкости в соответствующем временном интервале, в остальные моменты времени равняясь либо нулю, либо значению в крайней точке.

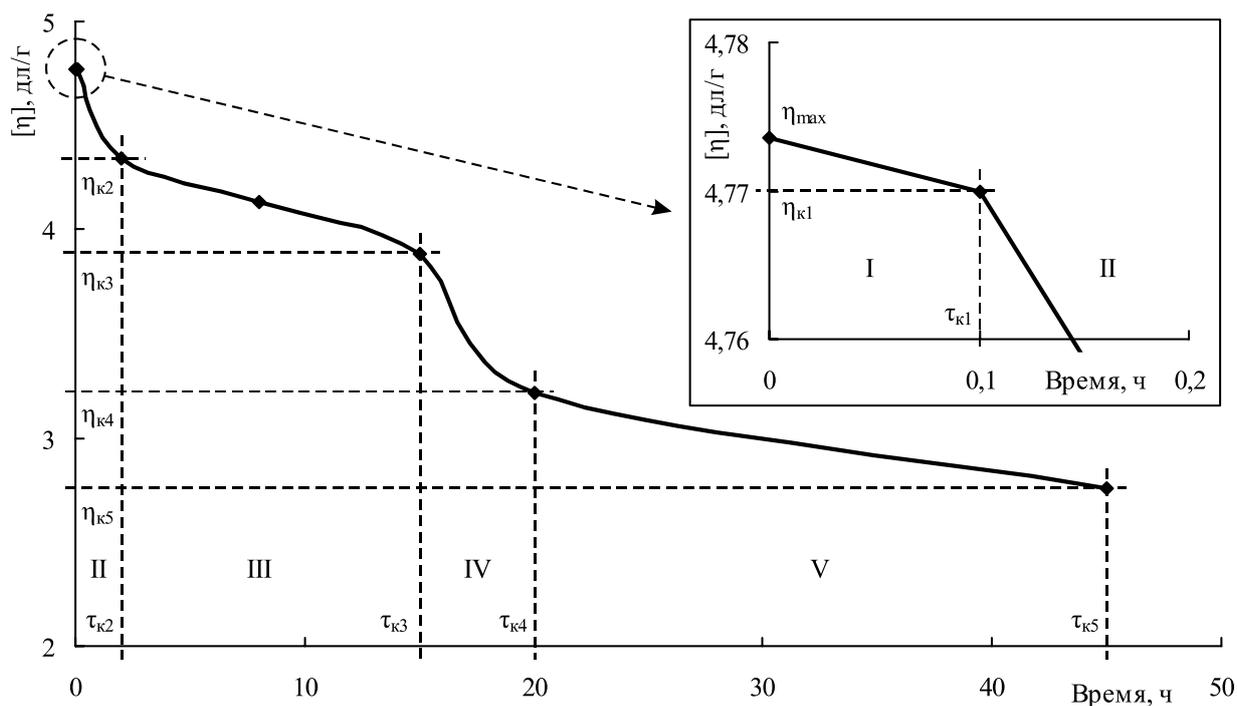
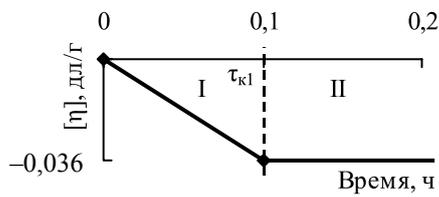
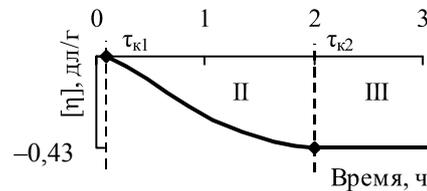


Рис. 3а. Обработка графического материала

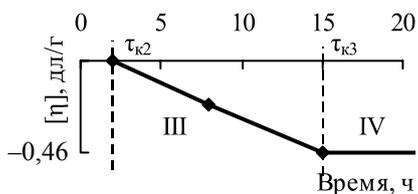
$$f_1 = \begin{cases} ax, & \text{при } x < \tau_{k1} \\ a\tau_{k1}, & \text{при } x \geq \tau_{k1} \end{cases}$$

Рис. 3б. Графический вид функции f_1

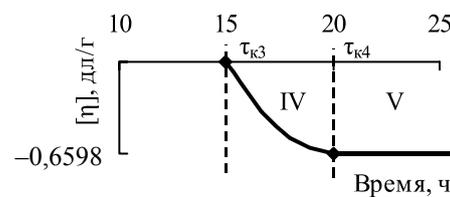
$$f_2 = \begin{cases} 0, & \text{при } x < \tau_{k1} \\ (\eta_{k1} - \eta_{k2})(e^{b(x-\tau_{k1})} - 1), & \text{при } \tau_{k1} < x < \tau_{k2} \\ (\eta_{k1} - \eta_{k2})(e^{b(\tau_{k2}-\tau_{k1})} - 1), & \text{при } x \geq \tau_{k2} \end{cases}$$

Рис. 3в. Графический вид функции f_2

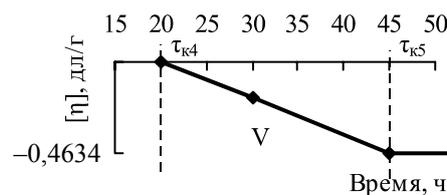
$$f_3 = \begin{cases} 0, & \text{при } x < \tau_{k2} \\ c(x - \tau_{k2}), & \text{при } \tau_{k2} < x < \tau_{k3} \\ c(\tau_{k3} - \tau_{k2}), & \text{при } x \geq \tau_{k3} \end{cases}$$

Рис. 3г. Графический вид функции f_3

$$f_4 = \begin{cases} 0, & \text{при } x < \tau_{k3} \\ (\eta_{k3} - \eta_{k4})(e^{d(x-\tau_{k3})} - 1), & \text{при } \tau_{k3} < x < \tau_{k4} \\ (\eta_{k3} - \eta_{k4})(e^{d(\tau_{k4}-\tau_{k3})} - 1), & \text{при } x \geq \tau_{k4} \end{cases}$$

Рис. 3д. Графический вид функции f_4

$$f_5 = \begin{cases} 0, & \text{при } x < \tau_{k4} \\ e(x - \tau_{k4}), & \text{при } \tau_{k4} < x < \tau_{k5} \\ e(\tau_{k5} - \tau_{k4}), & \text{при } x \geq \tau_{k5} \end{cases}$$

Рис. 3е. Графический вид функции f_5

С помощью математического пакета анализа экспериментальных данных Table Curve была проведена аппроксимация кривых ха-

рактеристической вязкости (рис. 4) и рассчитаны параметры соответствующих участков (табл. 2).

Таблица 2

Параметры участков кривых прогрева СКИ-3

Тип СКИ-3	20°C					100°C				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Товарный	-0,028	-0,8	-0,013	-0,23	-0,04	-0,036	-2,2	-0,035	-0,76	-0,018
Переосажденный	-0,077	-0,23	-0,011	-	-	-0,029	-6	0,05	-1	-0,001

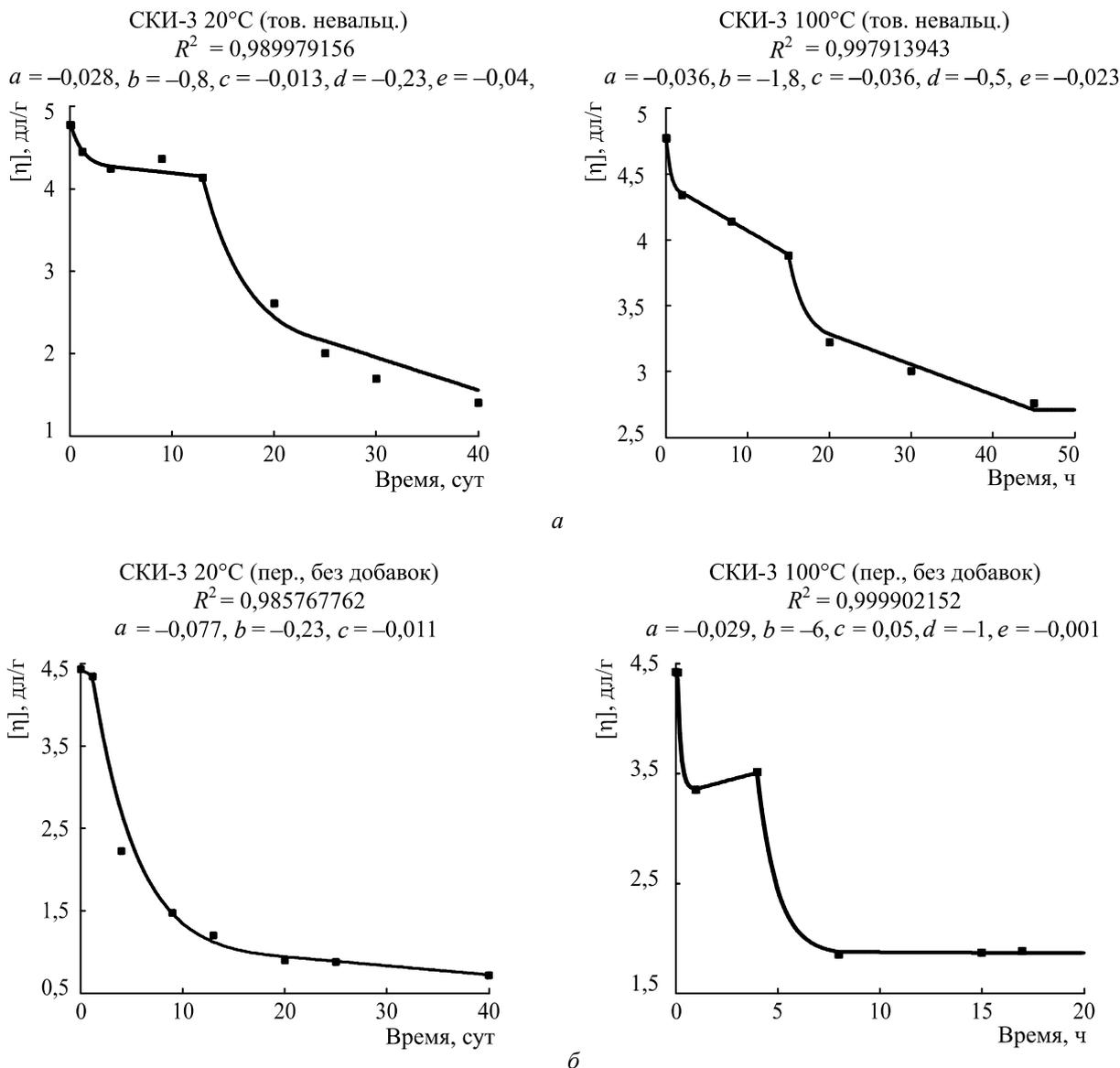


Рис. 4. Изменения характеристической вязкости пленок товарного (а) и пересажденного (б) SKI-3 от времени прогрева при 20 и 100°C

Заключение. Изучение старения товарных полидиенов при 20 и 100°C позволило определить основные тенденции и направления окисления пленок полидиенов. Получение объективной информации возможно только при сравнении химических процессов и их последствий в образцах с четко установленными параметрами структуры и состава. Установлены различия в кинетике старения ингибированных и пересажденных полидиенов. Согласно экспериментальным данным, имеющиеся в каучуках противостарители снижают эффекты старения, что связано с неконтролируемым присутствием в товарных эластомерах противостарителей.

Литература

1. Барабин, С. С. Свойства окисленных полидиенов в пленках различной толщины: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / С. С. Барабин. – Воронеж, 2010. – 190 л.
2. Чичварин, А. В. Изучение термоокислительных процессов в эластомерных системах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / А. В. Чичварин. – Воронеж, 2005. – 121 л.
3. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: монография / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.

Поступила 20.03.2012