

УДК 678.4.028

Ю. Ф. Шутилин, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);
О. В. Карманова, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси,
 доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ)

О ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОМ ОПИСАНИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРАХ

Проведены исследования полидиенов с различной химической структурой и микроструктурой. Показана взаимосвязь молекулярно-структурных характеристик полидиенов с их макроскопическими свойствами в процессах термоокисления. Предложен экспериментально-формальный подход к обоснованию сшивания и глубины деструкции макромолекул карбоцепных линейных полидиенов. Получена экстраполяционная величина молекулярной массы участка цепи, который обеспечивает активацию химических реакций вулканизации и окисления. Число осколков цепей в результате разрывов макромолекулы предлагается рассчитывать с помощью критерия деструкции.

Researches of polydienes with a various chemical structure and a microstructure was conducted. The interrelation of molecular-structural characteristics of polydienes with their macroscopic properties during thermo-oxidation processes is shown. Is proposed experimental-formal approach to the substantiation of the destruction macromolecules of polydienes. The extrapolation value of the molecular weight of the chain, which ensures the activation of the chemical reactions of vulcanization and oxidation, was obtained. Criterion of destruction to calculate numbers of a splinter of chains as a result of macromolecule ruptures applied.

Введение. Способность полимеров вступать в химические реакции определяется их составом, природой связей, образующих основную цепь и боковые группы макромолекул, а также наличием в составе цепи или боковых группах активных функциональных соединений. Практическая важность изучения химических реакций полимеров заключается в том, что в результате можно получить информацию о возможности улучшения свойств ВМС при переработке и эксплуатации, о химических превращениях в технологии получения и эксплуатации изделий.

Химические реакции полимеров происходят при определенном сочетании внешних физических факторов – температуры, давления, деформации и т. д. Температура как мера интенсивности теплового движения определяет возможность перехода системы в другое состояние и необходимую для этого энергию. Механизмы переноса внутренней энергии в полимерах можно считать термофлуктуационными процессами, учитывающими релаксационно-кинетическое поведение макромолекул под влиянием температуры. Термофлуктуационный подход к описанию химических реакций в полимерах основан на известных физических представлениях о том, что в результате тепловых колебаний атомов происходит разрыв химических связей, в первую очередь «слабых», и последующее разрушение более прочных связей [1–2]. Повышение температуры способствует увеличению вероятности термофлуктуационного распада химической связи в макромолекуле, т. е. увеличивается вероятность образования первичных разрывов – дефектов структуры в полимерах.

Применение данного подхода при исследованиях процессов сшивания и деструкции эластомеров открывает новые перспективы объяснения хода и характера химических реакций, протекающих в эластомерных системах с участием активационных центров макромолекул.

Основная часть. Описанию структуры и свойств каучуков при окислительном старении уделено достаточно внимания [3–4], однако для обоснования термофлуктуационных представлений о химических реакциях полидиенов в ходе вулканизации требуется проведение дополнительных исследований.

Изучены молекулярно-структурные характеристики жидких полидиенов, способных вулканизоваться при пониженных (около 60°C) температурах. Были исследованы промышленные и специально синтезированные полибутадиены с молекулярной массой (ММ) от 700 до 38 000 ед. (табл. 1).

Таблица 1

Структура и свойства жидких полидиенов

Марка каучука	Содержание звеньев, %		ММ	ММР
	1,4-цис	1,2-звенья		
НМПБ	75–80	3–5	38 000	12,5
НМПБ-Н	78–82	3–5	35 000	11,0
СКДНС	78	5	12 000	10,0
ПБН1	75	5	4 000	2,3
ПБН2	72	7	3 500	2,3
ПБН3	73	5	2 500	2,1
СКДН-Н	76	9	1 500	2,2
ПБН4	74	6	1 100	2,0
ПБН5	73	5	700	1,8

Композиции, содержащие (мас. ч.) серу (10,0), тиурам (3,0), каптакс (3,0), дифенилгуанидин (3,0), прогревали в алюминиевых контейнерах в термостате, определяя твердость по Шору А (H_A) шестимиллиметровых образцов. Начало сшивания фиксировали по времени индукционного периода $\tau_{и}$ – времени начала подъема твердости, изменение которой в ходе эксперимента характеризовало кинетику вулканизации жидких полидиенов (рис. 1).

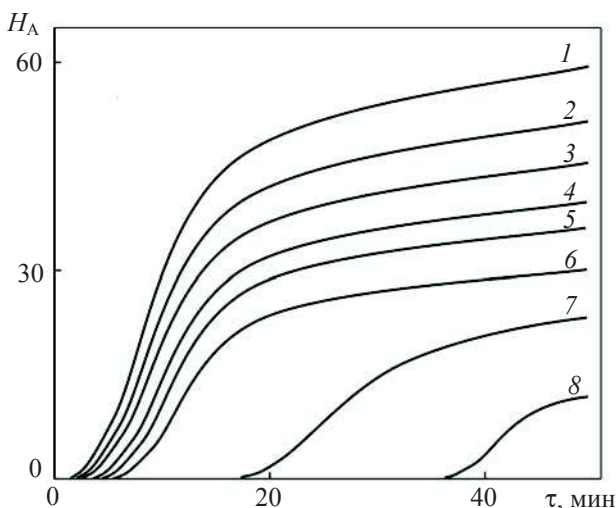


Рис. 1. Изменение твердости по Шору А (H_A) композиций на основе олигобутадиенов в ходе вулканизации при 60°C:

1 – НМПБ; 2 – НМПБ-Н; 3 – СКДНС; 4 – ПБН-1; 5 – ПБН2; 6 – ПБН3; 7 – СКДН-Н; 8 – ПБН-5

Прогрев при температурах 60–100°C привел к сшиванию всех исследуемых образцов, за исключением ПБН5, при замедлении начала (рис. 1 – увеличение индукционного периода) и снижении степени (максимальной твердости) вулканизации с уменьшением как температуры, так и ММ полибутадиенов. Более заметно эти закономерности проявились при 60°C.

Из графической зависимости $\tau_{и} = f(MM)$ (рис. 2) получено экстраполяционное значение $M_{кр} \approx 2$ тыс., которая определяет длину макромолекулы полибутадиена $L_{кр}$, при превышении которой при 60°C происходит (начинается) более эффективное сшивание жидкого каучука. Из предположения сшивания олигобутадиенов через их первичный, термофлуктуационный, распад можно считать, что в данном случае $M_{кр}$ соответствует статистически вероятному участку цепи, который гарантированно обеспечивает первоначальный ее разрыв с последующей активацией присоединения серы к макромолекулам.

Расчеты показали, что этой критической ММ соответствует число звеньев мономера бутадиена $n_{кр} = 2000 : 54 = 37$ в составе макромолекулы. Учитывая размеры сегмента Куна

$S = 7$ мономерных звеньев [5], можно предположить, что при $M_{кр} \geq 5S$ и 60°C в полибутадиене гарантированно начинаются термофлуктуационные процессы, приводящие к химическим реакциям взаимодействия серно-ускорительной группы с олигодиеном.

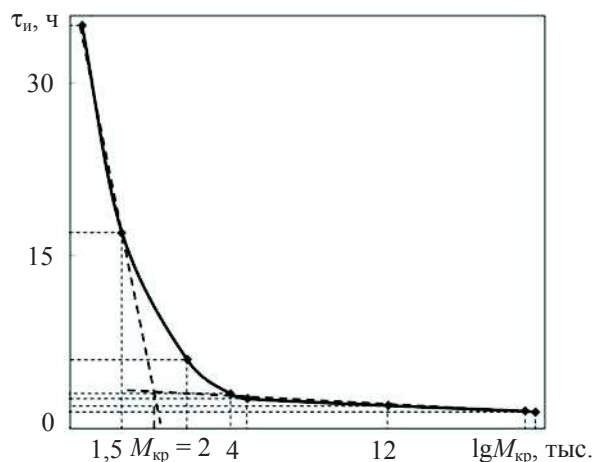


Рис. 2. Индукционный период $\tau_{и}$ вулканизации олигобутадиенов различной молекулярной массы при 60°C

Рассмотренный механизм сшивания олигобутадиенов подтверждается уменьшением (за счет деструкции) и далее увеличением (вследствие протекания межмолекулярных реакций) ММ высокомолекулярных полидиенов в ходе вулканизации. В данном случае при прогреве пленок олигобутадиенов последовательно происходят преимущественные термофлуктуационные превращения 1,4-структур в CH_2 -фрагменты цепей и/или другие процессы с предпочтительным участием *цис*-1,4-звеньев. В ИК-спектрах олигодиенов при взаимодействии их с серой не наблюдали полос поглощения, соответствующих появлению СО- и ОН-групп.

По нашему мнению, представления о $M_{кр}$ можно применить для обоснования термодеструкции карбоцепных линейных полидиенов. Если изобразить среднестатистическую вероятность N_p осуществления этих разрывов в форме кривой $N_p = f(MM)$, то началу ее подъема будет соответствовать величина $M_{кр}$ (рис. 3), а плато – среднестатистическая длина L_p (M_p) осколков цепи, на которые распадаются макромолекулы исследуемого полимера под действием начальных термофлуктуаций.

Возможно, что $L_p = M_p$ является той длиной цепи, на которой с вероятностью реализуется хотя бы один акт образования стабильного продукта первоначального термофлуктуационного разрыва макромолекул. В рамках рассмотренных представлений становится понятным увеличение числа осколков цепи при увеличении ММ поли-

меров: допустимое количество повреждений макромолекулы тем выше, чем длиннее цепь.

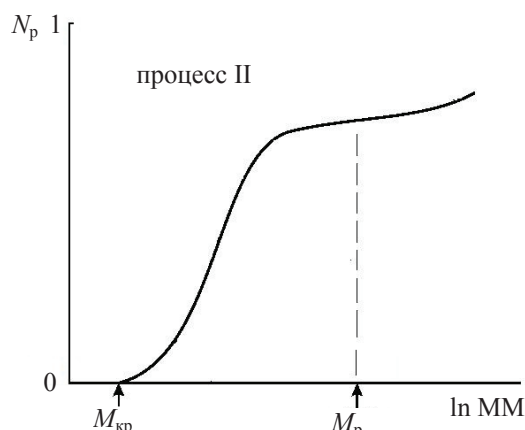


Рис. 3. Среднестатистические вероятности разрыва цепи N_p при увеличении молекулярной массы полидиенов

Разделив начальную $MM = M_\eta$ на M_p , можно получить критерий деструкции h_d , величина которого будет тем выше, чем длиннее макромолекула (табл. 2)

Таблица 2

**Критерии деструкции h_d
пленок (20 мкм) товарных полидиенов
(расчет по уравнению МКХ)**

Каучуки с исходной характеристической вязкостью	Температура прогрева, °C			
	80	100	120	140
НК $[\eta]_0 = 5,7$ дл/г	2,2	2,8	3,2	3,6
СКИ-3 $[\eta]_0 = 4,1$ дл/г	1,5	2,2	2,5	2,7
СКИЛ $[\eta]_0 = 4,7$ дл/г	1,6	2,3	2,4	2,5
СКДн $[\eta]_0 = 3,2$ дл/г	1,5	1,9	2,5	3,0
СКДт $[\eta]_0 = 2,3$ дл/г	1,2	1,2	1,3	1,4
СКДЛ $[\eta]_0 = 2,5$ дл/г	1,2	1,4	1,5	1,6

Принимая за основу принцип относительного сравнения и используя для этой цели уравнение [6] Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

предлагается следующая формула:

$$h_d = \frac{M_0}{M} = \alpha \sqrt{\frac{[\eta]_0}{[\eta]}}$$

где h_d – критерий деструкции из измерений характеристической вязкости; α – константа уравнения МКХ ($\alpha_{cp} = 0,75$ – величина, усредненная из расчетов 35 пар «полимер – растворитель»); $[\eta]$ – характеристическая вязкость образцов, исходная и текущая.

К достоинствам этого критерия следует отнести то, что он позволяет сравнивать эффек-

тивность распада (а также структурирования при $h_d < 1$) различных полимеров в разнообразных по своей природе химических реакциях и условиях их проведения.

Расчет M_p по уравнению

$$M_p = M_\eta / h_d$$

может быть применен для оценки любых молекулярно-структурных изменений линейных полимеров на различных этапах и условиях проведения химических реакций. В табл. 3 представлены расчетные характеристики продуктов термодеструкции эластомеров при 100°C с использованием критерия h_d из данных табл. 2.

Анализ данных свидетельствует о том, что для полиизопренов порядок величин M_p примерно совпадает, а для полибутадиенов наблюдается некоторое превышение значений M_p у менее регулярного и имеющего большую ММ титанового СКДт.

Таблица 3

**Расчетные значения
средневязкостной молекулярной массы
продуктов окисления полидиенов (при 100°C)**

Каучуки	M_η , тыс.	Подложка КВг	Стекло, 20 мкм	Крошка
		M_p , тыс.	M_p , тыс.	M_p , тыс.
НК	865	256	247	577
СКИ-3	665	226	179	511
СКДн	298	157	137	221
СКДт	438	225	173	334

Необходимо учитывать, что M_p (L_p), N_p являются среднестатистическими величинами. Следует ожидать уменьшения вероятности образования продуктов реакции с меньшими или большими, чем M_p , значениями молекулярной массы.

Все изменения глубины деструкции обусловлены рядом факторов. Во-первых, степень чистоты исходных продуктов – добавки противостарителей [7] способствуют уменьшению $\Delta[\eta]$, т. е. увеличивают M_p или степень сохранения ММ и свойств полидиенов. Кроме того, применение в эксперименте различных партий каучуков может определить неконтролируемые изменения h_d . Во-вторых, видом исследуемого полимера – у полидиенов h_d намного выше, чем у этиленпропиленовых сополимеров [8]. В-третьих, условиями проведения эксперимента – пленки карбоцепных полимеров термоокисляются по h_d в меньшей степени, чем их экструдаты [9].

Таким образом, с увеличением ММ (в полидиенах) должны наблюдаться две последовательные реакции:

1) межмономерная деструкция, в которой участвуют отрезки цепи с $M_\eta = MM \gg M_{кр}$. Ее

результатом становятся статистически вероятные осколки макромолекул M_p с полезным выходом 1% для полибутадиенов при 60°C. Это позволяет утверждать, что даже при полном (100%) связывании каждого осколка цепи кислородом его количество будет сопоставимо с погрешностью осуществления большинства методов определения связанного кислорода в органических полимерах;

2) термоокислительная – оксидеструкция, в которой участвуют отрезки цепи со среднестатистически вероятной $MM = M_p$. Это предполагает накопление энергии на менее длинном участке макромолекул полидиенов.

Так как увеличение температуры химических реакций способствует углублению деструкции полимеров, величины L_p и M_p определяют значения критерия h_d , возрастающего при увеличении температуры. При этом чисто формальный подход к обоснованию h_d как глубины деструкции макромолекул определяет существенные различия в количестве осколков (т. е. величинах L_p и M_p) в середине и по завершению реакций в полидиенах. Увеличение температуры с 80 до 140°C приводит к увеличению h_d , т. е. к уменьшению L_p и M_p . Однако предположение о значительных различиях в длине L_p участка макромолекулы до ее статистически вероятного разрыва M_p в двух последовательных процессах – межмономерного и окислительного распада полидиенов, требует дальнейших исследований и обоснований.

Неравноценность энергий различных химических связей определяет разные варианты термофлуктуационного распада макромолекул. В полидиенах наиболее слабыми являются межмономерные C–C-связи. Это определяет «двухступенчатое» изменение (уменьшение) молекулярной массы при термоокислении: первый распад цепей обусловлен межмономерной, а второй – термоокислительной деструкцией макромолекул. Разрыв связей происходит преимущественно по дефектным – слабым местам вида 1,4-*цис-транс*-1,2-(3,4-) межмономерных переходов, на которых концентрируется термофлуктуационная энергия.

Заключение. Преобладание разрывов цепей над их сшиванием является суммарным резуль-

татом термофлуктуационного распада макромолекул в начале фактически любого (в том числе вулканизации) химического процесса в полимерах. На наш взгляд, является неоспоримыми начальный термофлуктуационный разрыв «слабых» связей линейных макромолекул с последующей передачей реакций на более сильные химические связи как начальный акт химической реакции во всех без исключения полимерных системах.

Литература

1. Бартенев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартенев. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
2. Нелинейная динамика зигзагообразных молекулярных цепей / А. В. Савин [и др.] // Успехи физических наук. – 1999. – Вып. 3. – С. 255–270.
3. Барабин, С. С. Свойства окисленных полидиенов в пленках различной толщины: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / С. С. Барабин. – Воронеж, 2010. – 190 л.
4. Чичварин, А. В. Изучение термоокислительных процессов в эластомерных системах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / А. В. Чичварин. – Воронеж, 2005. – 121 л.
5. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: монография / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
6. Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю. А. Шляпников, С. Г. Кирюшников, А. П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
7. Казакова, А. С. Старение полидиенов в присутствии стабилизирующих добавок и их смесей: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / А. С. Казакова. – Воронеж, 2011. – 145 л.
8. Аномалии в растворимости при окислении пленок полимеров / Ю. Ф. Шутилин [и др.] // Каучук и резина. – 2011. – № 2. – С. 40–42.
9. Аномалии в растворимости образцов, полученных многократной экструзией / Ю. Ф. Шутилин [и др.] // Пластические массы. – 2011. – № 2. – С. 59–60.

Поступила 20.03.2012