

УДК 678.4.046/0.48

Ю. Ф. Шутилин, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (ВГТА);
А. В. Шестопапов, аспирант (ВГТА); **И. К. Серегина**, аспирант (ВГТА);
А. В. Касперович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ НЕНАСЫЩЕННОСТИ

Статья посвящена исследованиям изменения структуры и свойств пленок гомополимеров и сополимеров винилового ряда с различной степенью непредельности в ходе термоокислительного старения. При проведении исследований выявлены изменения характеристической вязкости и оптической плотности полос поглощения групп пленок каучуков, содержащих различное количество двойных связей. Установлено, что при снижении молекулярной массы полимера при термоокислении наблюдаются два последовательных процесса, не совпадающие во времени: первый – бескислородная деструкция основной цепи полимера, второй – окисление. У полидиенов при термообработке в массе не наблюдалось заметного присоединения кислорода на завершающих стадиях уменьшения молекулярной массы. Кинетика старения предельных этиленпропиленовых сополимеров показывает, что спаду молекулярной массы соответствует уменьшение доли метиленовых групп и активное присоединение кислорода.

Article is devoted to researches of structural change and properties of films of homopolymers and copolymers vinyl of some with various extent of unsaturation during thermal-oxidative ageing. During conducting researches changes of intrinsic viscosity and optical density of absorption bands of groups of films of the rubbers containing various amount of olefinic bonds are revealed. It is positioned, that at decrease of molecular weight of polymer during термоокисления two consecutive processes which are not synchronizing are observed. The first process matches to oxygen-free destruction of the main circuit of polymer, and second – to oxidation. At polydienes at heat treatment in weight it was not observed appreciable oxygenation at finishing stages of decrease of molecular mass. The kinetics of a strain ageing limiting ethylene-propylene copolymers is presented by S-figurative curves, thus to a decay of molecular weight there matches decrease of a share of the methylene groups and active oxygenation.

Введение. Окисление кислородом воздуха является одной из основных причин старения полимеров [1–3]. Стойкость резин к термическим, термоокислительным и термомеханическим воздействиям в значительной степени определяется их структурой.

Термостойкость идеально построенных полимеров, не содержащих посторонних примесей, определяется энергиями связей в макромолекуле и их структурой. Эти энергии связей отличаются от энергии связей в простых органических соединениях и, как правило, ниже, чем в низкомолекулярных соединениях.

С увеличением прочности химической связи термостойкость каучуков повышается. По термостойкости каучуки можно расположить в ряд: тиокол < СКИ, НК < БНК < БСК < СКЭП < фторкаучуки < силоксановые; а стойкость каучуков к окислению возрастает в ряду: СКИ-3 < НК < СКД < СКС < ПХП < СКН < БК < СКУ < СКЭПТ < СКЭП < СКБА < СКТЭ < СКТ < СКФ-32 < СКТВ < СКФ-26 < СКТФВ.

Наибольшая скорость окисления характерна для ненасыщенных каучуков. Истинная реакционная способность ненасыщенных неполярных каучуков определяется числом и положением двойных связей в цепи полимера: в реак-

циях окисления кислородом двойные связи в главных цепях значительно активнее, чем в боковых винильных. В диеновых эластомерах определяющее влияние оказывают заместители у двойной связи вследствие их индукционного и стерического эффекта. Присутствие нуклеофильных заместителей снижает стойкость к окислению, а электрофильные заместители повышают термоокислительную стойкость каучуков и вулканизатов на их основе.

Стойкость к термоокислению повышается с уменьшением молекулярной массы полимера. Определенное влияние оказывает надмолекулярная структура в полимерах. Проявлением надмолекулярных эффектов можно объяснить более высокую температуру начала термического распада закристаллизованного полимера по сравнению с аморфным [4].

Наибольшее значение проблема окислительного старения представляет для производства и эксплуатации тонкостенных изделий и пленочных покрытий. На практике в качестве материалов для подобных изделий применяются полимеры винилового ряда в виде пленок этиленпропиленовых сополимеров, что делает актуальной задачу изучения изменения их свойств в процессах термоокислительного ста-

рения. Целью работы явилось исследование изменений структуры и свойств пленок гомополимеров и сополимеров винилового ряда с различной степенью неупорядоченности в ходе термоокислительного старения. Уточнялись также молекулярно-структурные изменения полидиенов в условиях окисления, исключающих диффузию кислорода в зону реакции.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования использовали полимеры с различной степенью неупорядоченности: полистирол (ПС), ударопрочный ПС, АБС-пластик, а также этиленпропиленовые двойные (СКЭП) и тройные (СКЭПТ) сополимеры: Dutral CO 054 (предельный), Buna EPT 3950 (11% этилиденнорборнена (ЭНБ)) и СКЭПТ-50 (5% дициклопентадиена (ДЦПД)). Из растворов полимеров отливали на предметных стеклах пленки толщиной 20 мкм. СКЭПТ подвергали старению при 100–160°C в воздушном термостате. Исследованы промышленные полидиены – каучуки СКИ-3 и СКД двух типов: «титановый» (СКД-Т) и «неодимовый» (СКД-Н). Эти полимеры окисляли при 100°C в виде «кубиков» средних размеров 10×10×10 мм. Из геометрического центра кубиков, отбираемых в ходе термоокисления, вырезали испытуемые образцы размером 2×2×2 мм.

Структуру и состав цепей полимеров при термоокислении изучали методом инфракрасной спектроскопии на приборе марки «Shimadzu IRPrestige-21» в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹. Изменения молекулярной массы полимеров оценивали измерениями характеристической вязкости на капиллярном вискозиметре и по результатам гель-хроматографии.

На рис. 1 представлены типичные зависимости основных молекулярно-структурных характеристик этиленпропиленовых каучуков.

У тройных сополимеров наблюдается (рис. 1, а) два «перегиба» изменения характеристической вязкости: первое из них соответствует уменьшению доли групп –СН₂ и связей С=C при незначительном увеличении количества групп –СО и –ОН; второму – резкое возрастание числа кислородсодержащих групп. Двойной этиленпропиленовый сополимер показал (рис. 1, б) S-образную зависимость $[\eta]$ от времени окисления: левой «слабой» ветви зависимости $[\eta] = f(\tau)$ соответствует уменьшение доли групп –СН₂ и достаточно заметное увеличение количества связанного кислорода; резкое снижение $[\eta]$ совпадает с интенсивным окислением полимера (кривые 1 и 2 на рис. 1, б) за счет расходования групп –СН₂; правые «слабые» ветви кривых 1, 2, 3 и 5 определяют своеобразную стабилизацию молекулярно-структурных характеристик этиленпропиленовых сополимеров.

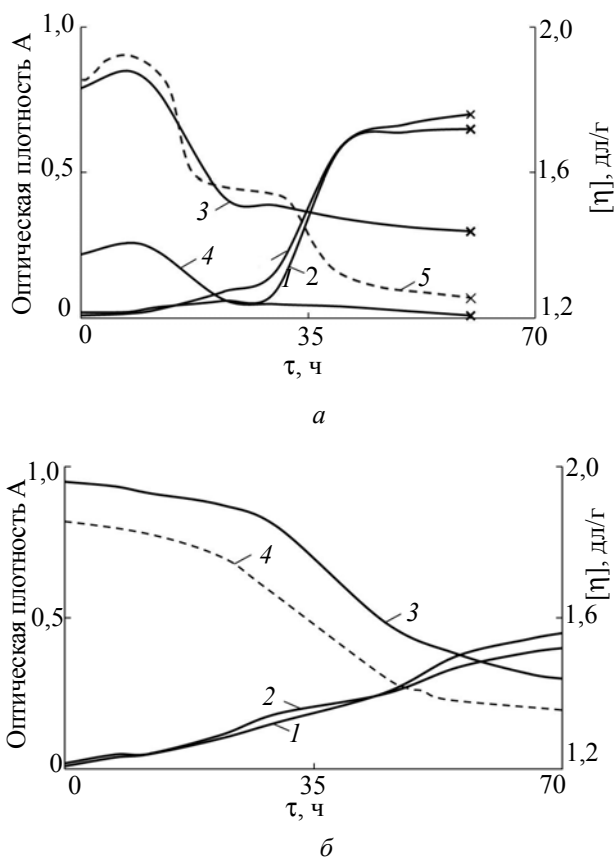


Рис. 1. Изменение оптической плотности полос поглощения и характеристической вязкости каучуков Buna EPT 3950 (а) и Dutral CO 054 (б) от времени термоокислительного старения при 100°C: 1 – OH; 2 – C=O; 3 – CH₂; 4 – C=C; 5 – $[\eta]$

Примерно аналогичные зависимости изменяемых параметров получены и при исследовании других полимеров винилового ряда: неупорядоченные образцы (ударопрочный полистирол (УПС), АБС-пластик) показали два перегиба зависимости $[\eta] = f(\tau)$, соответствующие кривым рис. 1, а, S-образные кривые изменения характеристик полистирола, в том числе изменения оптической плотности полос поглощения в ИК-спектрах, практически полностью соответствуют форме кривых рис. 1, б.

Особо отмечается, что форма кривых (рис. 1, а) не зависит от места расположения связей С=C: в боковых привесках (у СКЭПТ в виде ЭНБ или ДЦПД); в привитых цепях (у АБС-пластика); в привитых цепях и в форме компонента смеси полибутадиена с ПС (у УПС). Это позволило обобщить результаты экспериментов для полимеров винилового ряда в виде следующих схем (рис. 2). Для неупорядоченных полимеров отмечено пять зон изменения характеристической вязкости.

I зона – незначительное увеличение характеристической вязкости в начале термоокисления с последующим ее снижением к зоне II.

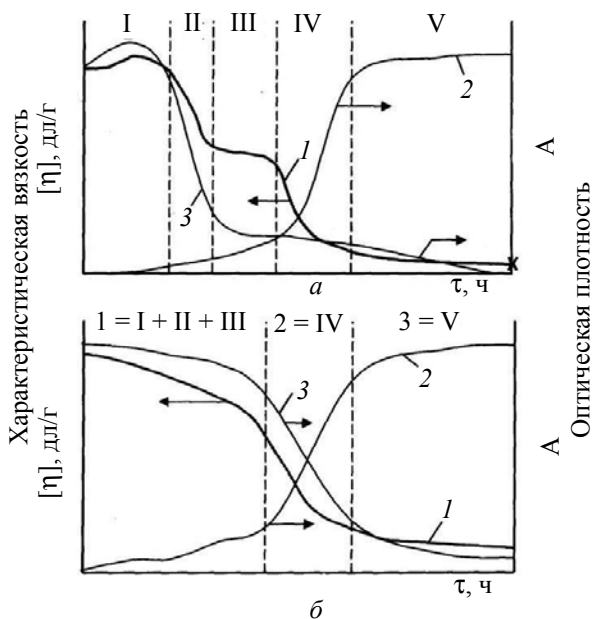


Рис. 2. Схема изменения характеристической вязкости $[\eta]$ (1) и оптической плотности полос поглощения групп пленок каучука:
 а – Buna EPT 3950; б – Dutral CO 054:
 2 – OH; 3 – CH_2

Увеличение молекулярной массы в данном случае связано с «подструктурированием» пленок, сопровождающимся по данным ИК-спектроскопии слабым увеличением доли кислородсодержащих (кривая 2) и $-\text{CH}_2$ (кривая 3) групп.

II зона – резкое (первое) снижение молекулярной массы, сопровождающееся расходом фрагментов $-\text{CH}_2$ и двойных связей в ЭПТ, что ранее в полидиенах относили к деструкции слабых межмономерных связей. В данном случае к таким слабым связям относятся и связи вида $-\text{CH}_2$, вероятно, располагающиеся в отрезках цепей между этиленовыми/пропиленовыми фрагментами и содержащими $\text{C}=\text{C}$ мономерами ЭПТ, поскольку подобный процесс слабо выражен у двойного этиленпропиленового каучука.

III зона – плато характеристической вязкости, обусловленное незначительным присоединением кислорода и не сопровождающееся интенсивной деструкцией макромолекул ЭПТ вследствие равновесия конкурирующих процессов деструкции и структурирования цепей.

IV зона – резкое (второе) снижение характеристической вязкости, связанное с деструкцией цепей вследствие присоединения кислорода.

V зона – плато характеристической вязкости, которое заканчивается увеличением жесткости пленок и потерей их растворимости (что обозначено знаком «x» на рис. 1). Интенсивность полос поглощения кислородсодержащих соединений (групп $-\text{OH}$ и $\text{C}=\text{O}$) в исследуемых полимерах меняется незначительно.

Термоокислительное старение предельных полимеров охарактеризовано тремя этапами, а именно:

1 – индукционный период, при котором наблюдается слабая межмономерная термофлуктуационная деструкция цепей с незначительным присоединением кислорода. Этот этап эквивалентен сумме зон I–III в кинетике термоокислительного старения непредельных каучуков;

2 – этап, как и в случае непредельных каучуков, характеризуется резким спадом характеристической вязкости и уменьшением доли групп $-\text{CH}_2$, значительным увеличением количества кислородсодержащих групп ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$) согласно ИК-спектроскопии. Присоединение кислорода происходит к радикалам, образовавшимся в результате термофлуктуаций, вследствие уменьшения доли фрагментов $-\text{CH}_2$ основной цепи;

3 – проявляется в форме плато характеристической вязкости, заканчивающегося потерей растворимости при температурах испытания выше 120°C .

Повышение температуры испытаний приводит к «сжатию» кривых по оси абсцисс, т. е. к уменьшению времени нахождения системы в соответствующих зонах (этапах). Дифференцированием зависимостей $[\eta] = f(\tau)$ были получены кривые (рис. 3):

а) с двумя максимумами у ЭПТ, каждый из которых характеризует энергию и долю связей, соответственно участвующих в межмономерной и термоокислительной деструкции цепей непредельных сополимеров;

б) с одним максимумом у ЭП, который соответствует сумме процессов межмолекулярной и термоокислительной деструкции предельных сополимеров.

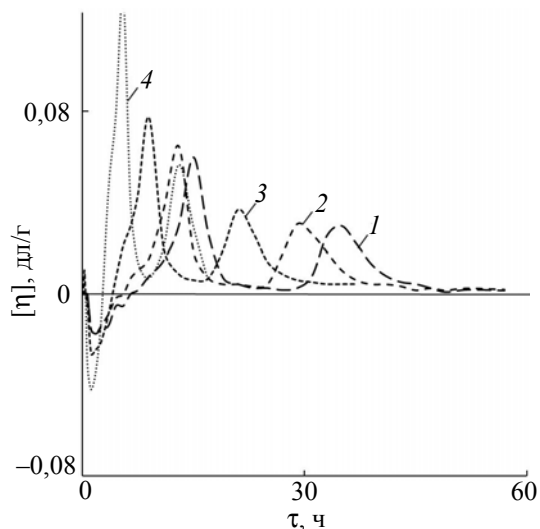


Рис. 3. Дифференциальные кривые характеристической вязкости при температурах:
 1 – 100°C ; 2 – 120°C ; 3 – 140°C ; 4 – 160°C

С возрастанием температуры испытаний пленок наблюдается вовлечение в деструкцию все более «сильных» связей основных цепей, что проявляется в увеличении высоты дифференциальных максимумов.

Наблюдаемое сближение максимумов (рис. 3) с увеличением температуры термоокисления пленок непределных полимеров рассматривается как постепенное увеличение вероятности превращения межмолекулярной деструкции цепей в таковую термоокислительную.

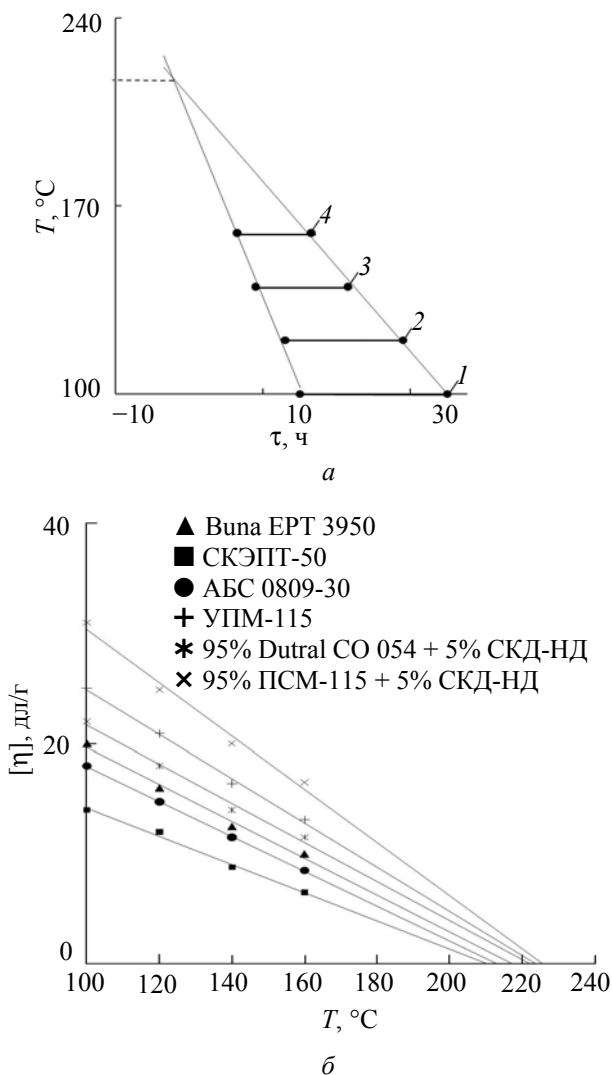


Рис. 4. Графическое определение характерной температуры для непределных полимеров винилового ряда

Расстояние между дифференциальными пиками (рис. 3) соответствует разнице Δt во времени появления процессов II и IV в кинетике окисления непределных полимеров. Представление результатов эксперимента на рис. 4, а в форме «срезов» дифференциально-кинетических кривых (рис. 3) показывает сближение времен появления процессов II и IV до пересече-

ния линий II и IV в точке, соответствующей слиянию химических процессов II и IV.

Экстраполяцией к нулю разницы Δt между временами межмономерной и кислородной деструкции получили значение характерной температуры T^* , ниже которой наблюдается сближение, а выше – уравнивание скорости реакций межмономерной и окислительной термодеструкции непределных полимеров.

Более простое представление сближения процессов II и IV показано на рис. 4, б. Путем экстраполяции Δt к нулю получены значения характерной температуры T^* для ряда полимеров, содержащих связи С=С различного типа, в том числе дополнительно исследованные в данной работе модельные смеси – СКД с ПС и СКД с Дютралом (соотношения 5 : 95 мас. %).

Обобщенные в таблице подобного определения T^* показывают сравнительно незначительные (в пределах не более 15°C) ее различия для непределных полимеров, имеющих двойные связи в боковых привесках (каучуков BUNA EPT 3950 и СКЭПТ-50), в привитых цепях (АВС-пластик и УПС) и в смесях с предельными ВМС.

Это, как и обобщения в комментариях к рис. 1 и 2, показывает пока не ясное влияние σ - π гибридизации в связях С=С на процессы межмономерного распада цепей предельных полимеров винилового ряда. Некоторое уточнение было получено при исследовании модельных образцов-смесей каучука СКД с предельными ПС и/или ЭПТ: нормативно чистая смесь «предельный полимер/полидиен» показала такую же кинетику окисления, как и химически связанные подобные системы – тройные сополимеры этилена с пропиленом, АБС-пластик, ударопрочный полистирол. Полученные результаты указывают и на внутрицепные взаимодействия связей С=С с предельными макромолекулами, и на межцепные подобные взаимодействия.

Характерная температура (T^*) некоторых непределных полимеров

Полимер	T^* , °C
Buna EPT 3950	217
СКЭПТ-50 ДЦПД	210
АБС-пластик 0809-30	213
УПМ-115	223
95% Dutral CO 054+5% СКД-НД	222
95% ПСМ-115 + 5% СКД-НД	225

Некоторую дополнительную информацию о природе распада макромолекул непределных полимеров получили при исследовании поли-

диенов в форме достаточно монолитных образцов. Из литературы [2] известно, что интенсивное окисление полистирола в высокоэластическом состоянии происходит на глубину не более 0,6 мм. В предлагаемых исследованиях по специальной методике оценивали термодеструкцию полидиенов. Принимали, что в центре кубика размером 10×10×10 мм распад цепей фактически происходит без или с малым участием кислорода. Исследование термообработанных образцов подтвердило это предположение: даже через 250 ч прогрева внутри «кубиков» СКИ-3 и СКД в ИК-спектрах наблюдали появление очень слабых ($A \leq 0,01$) полос поглощения, соответствующих появлению –ОН и –СО групп.

В целом кинетика деструкции цепей полидиенов в данном специальном («бескислородном») эксперименте описывается теми же пятью зонами (рис. 5), которые ранее описаны в комментариях к рис. 1 и 2, но при очень слабом (данные ИКС) участии кислорода на стадиях IV–V.

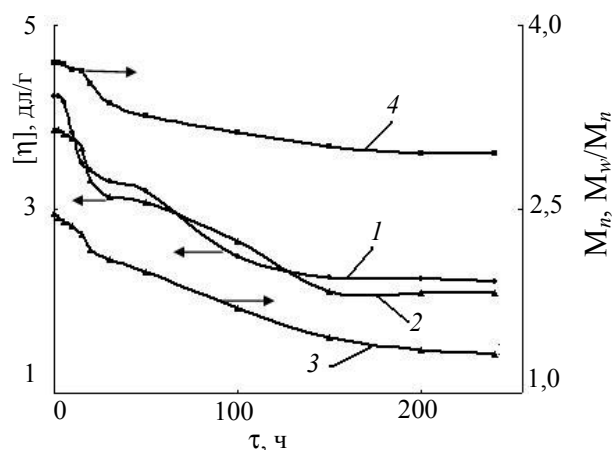


Рис. 5. Характеристическая вязкость каучука СКИ-3 в толуоле (1), в ТГФ (2), степень полидисперсности (3), среднечисленная ММ (4) в зависимости от времени окисления при 100°С. Образец получен из центра кубика размером 10×10×10 мм

Это, вероятно, связано с деструктурирующим влиянием растворенного в каучуках кислорода в следствие отсутствия диффузии в «мас-

сивный» образец кислорода воздуха, приводящим к значительному снижению эффективности процессов окисления цепей внутри массивных образцов.

Гель-хроматографические исследования полидиенов подтвердили (рис. 5) уменьшение их молекулярной массы, но неожиданным оказалось сужение ММР как следствие малоокислородного распада цепей и в зонах IV–V.

Предполагается, что в данном случае предпочтительная деструкция высокомолекулярных фракций полидиенов обусловлена большим количеством в их цепях дефектных межмономерных 1,4-цис-транс-1,2(3,4)-переходов.

Заключение. Таким образом, выявлены новые особенности процесса термоокислительного старения пленок непределных полимеров винилового ряда и полидиенов в массе, заключающиеся в том, что при снижении молекулярной массы в ходе термоокисления (термообработки) наблюдаются два последовательных процесса, не совпадающие во времени. Первый процесс соответствует бескислородной деструкции основной цепи полимера, а второй – окислению. У полидиенов при термообработке в массе не наблюдалось заметного присоединения кислорода на завершающих стадиях уменьшения ММ. Кинетика старения предельных этиленпропиленовых сополимеров описывается S-образными кривыми, при этом спаду молекулярной массы соответствует уменьшение доли метиленовых групп и активное присоединение кислорода.

Литература

1. Кузьминский, А. С. Окисление каучуков и резин / А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев. – М.: Госхимиздат, 1957. – 319 с.
2. Шутили, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутили. – Воронеж: ВГТА, 2003. – 871 с.
3. Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю. А. Шляпников, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 254 с.
4. Жовнер, Н. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров / Н. А. Жовнер, Н. В. Чиркова, Г. А. Хлебов. – Киров: ВятГУ, 2003. – 276 с.

Поступила 11.03.2011