

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК

А.С. Казакова, аспирант, О.В. Карманова, доцент,

Ю.Ф. Шутилин, заведующий кафедрой

кафедры Технологии переработки полимеров

Воронежская государственная технологическая академия

e-mail: kastpp@inbox.ru

Проведен анализ изменения структуры и свойств пленок полиизопрена, содержащих химически активные добавки (противостарители, антикорчинги) с последующим прогревом образцов. Analysis of changes in the structure and properties of polyisoprene films was carried out. The samples contained chemically active additives (antioxidants, antiscorchings) and were subsequently warmed up.

Ключевые слова: полиизопрен, структура и свойства, стабилизация, термофлуктуация, характеристическая вязкость

Key words: polyisoprene, structure and properties, stabilisation, thermofluctuation, characteristical viscosity.

Проблеме защиты от старения эластомерных систем уделялось и уделяется большое внимание [1–5], так как она тесно связана с эксплуатационной долговечностью изделий, ограничиваемой в большинстве случаев старением резины.

Полиизопрены в силу особенностей своего строения обладают высокой склонностью к деструкции [3]. Такое изменение их структуры, согласно подходу к окислению каучуков [4, 5], обусловлено термофлуктуационными актами [6], вследствие разрывов ослабленных межмономерных (дефектных) или раскрытия двойных связей макромолекул. Подобные акты способствуют деструкции полимера и процессу взаимодействия образовавшихся активных термофлуктуационных радикалов со своим окружением, например, с низкомолекулярными соединениями [4,5].

В работе предложено использование в качестве таких добавок к полиизопрену противостарителей, антикорчингов и их комбинаций, которые применяются как компоненты, ослабляющие действие внешних факторов на структуру каучуков и резин. Выбраны два типичных противостарителя [7]: *N*-Изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамин (Диафен ФП) и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (Агидол 1), подавляющих процесс окисления за счет взаимодействия со свободными радикалами [2, 3]. Предложено использование недорогого антикорчинга – фталевого ангидрида, достаточно легко распадающегося на радикалы и сглаживающего негативные последствия технологических операций при 60 – 120°C [8]. На практике зачастую используют смеси антиоксидантов [1–4] для защиты резин от комплексного старения или использования синергических эффектов.

Известны синергические системы на основе производных *n*-фенилендиаминов и пространственно-затрудненных фенолов [9], но не рассмотрено влияние термоокислительных процессов на структуру полимеров в присутствии антикорчингов и/или их комбинации с противостарителями. В связи с этим представляет практический интерес изучение ингибиро-

ванного окисления каучуков при различных (20°C и 100°C) температурах, близких к таковым температурам хранения (эксплуатации) – 20°C и переработки – 100°C, а также сравнение кинетики окисления исходного полиизопрена и полиизопрена, заправленного противостарителями, антикорчингом и комбинацией противостарителя и антикорчинга.

Полиизопрен предварительно подвергался очистке от находящихся в нем противостарителей и примесей, путем переосаждения из 3 %-ного толуольного раствора этиловым спиртом, с дальнейшей сушкой до полного удаления растворителя.

1 %-ные растворы каучука СКИ-3 в толуоле с заданным количеством исследуемых добавок отливали в виде пленок толщиной 20 мкм на обычных предметных стеклах; выдерживали в термостате в режиме непрерывной термообработки в течение 0.1 - 45 ч при 100°C и при 20°C 1 – 40 сут. с периодическим отбором проб на испытание.

Изменение молекулярной массы пленок полиизопрена оценивали по характеристической вязкости (ГОСТ 18249-72) его толуольных растворов при 30°C. Микроструктуру цепей полиизопренов изучали методом ИК-спектроскопии на приборе «ФСМ 1201» в диапазоне частот 4000-400 см⁻¹. Количество –С=О групп рассчитывали по спектрам с помощью программного пакета OMNIC v7.3.

Анализ изменения характеристической вязкости, представленный на рис. 1, показал наличие при 20°C индукционного периода (τ_n^1), продолжительностью ~ 1 сут., с последующим монотонным спадом характеристической вязкости и выходом на плато после ~ 20 сут. после достижения экстраполяционного времени (τ_k^1).

Учитывая, что внешние факторы в полимерах вызывают два конкурирующих процесса – структурирование и деструкцию [2–5], можно предположить, что в индукционном периоде деструкция от внешних воздействий компенсируется структурированием, и поэтому снижения характеристической вязкости не наблюдается.

При дальнейшей выдержке образцов монотонный спад характеристической вязкости (рис.

1) обусловлен преобладанием деструкции полиизопрена.

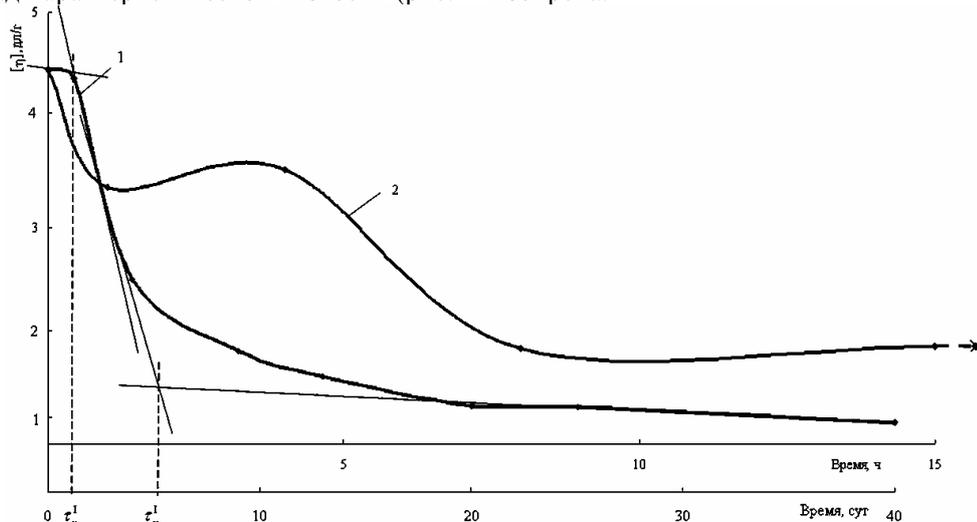


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости SKI-3 от времени окисления в сутках при 20°C (1) и в часах при 100°C (2).

При повышении температуры до 100°C индукционный период сохраняется, но уменьшается до 0.1 ч, после чего наблюдается резкий спад характеристической вязкости в течение 1 ч (рис. 1), связанный с межмономерным разрывом макроцепей по слабым связям [3, 5], а не с присоединением кислорода (см. рис. 2,б). Далее наблюдается некоторое увеличение характерис-

тической вязкости вплоть до 4 ч прогрева, после чего наступает повторный спад характеристической вязкости, сопровождающийся заметным присоединением кислорода (см. рис. 2,б). Испытания SKI-3 пришлось ограничить временем 15 ч, поскольку при прогреве пленок до 17 ч они потеряли растворимость, что обозначено на кривой 2 рис. 1 знаком «×».

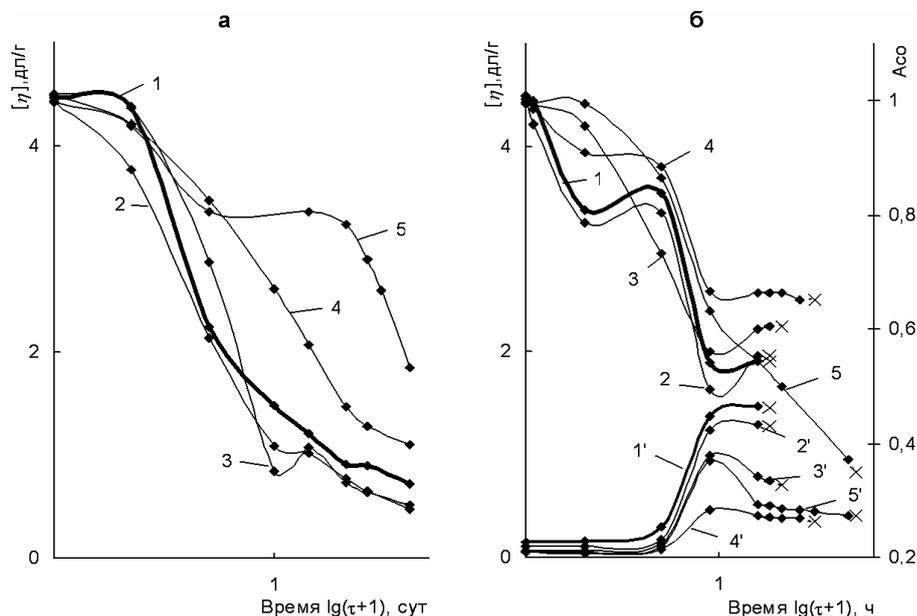


Рис. 2. Зависимости изменения характеристической вязкости образцов SKI-3 от времени испытания в сутках при 20°C (а), в часах при 100°C (б) и оптической плотности по группам $-C=O$ (1' - 5') от длительности прогрева при 100°C (б)

1 – без добавок, 2 – фталевый ангидрид – 0.25 мас. ч.; 3 – Агидол 1 – 0.25 мас. ч.; 4 – Диафен ФП – 0.25 мас. ч.; 5 – фталевый ангидрид + Диафен ФП 1:1 – 0.25 мас. ч.

Исследования пленок при 20°C показали, что добавление противостарителей и антиоксоринов в полиизопрен не привело к существенному изменению вида кривых его окисления (рис. 2, а), хотя отмечено, что в присутствии фталевого ангидрида в начале окисления практически не наблюдается индук-

ционного периода. Несмотря на то, что Агидол 1 традиционно используется [1–4] в качестве антиоксиданта, эксперимент показал (рис. 2, а), что его введение в каучук приводит к большому снижению характеристической вязкости в сравнении с исходным полиизопреном и образцами с Диафеном ФП. В свою очередь, Диафен

ФП при 20°C обеспечивает лучшую стабилизацию молекулярной массы, поскольку абсолютное значение показателя $[\eta]$ у образцов СКИ-3 + Диафен ФП (рис. 2, а) выше, чем у исследуемых образцов-пленок с фталевым ангидридом и Агидолом 1. Применение комбинации противостарителя и антикорчинга (рис. 2, а) в полиизопрене при 20°C обуславливает при сохранении индукционного периода повторное снижение характеристической вязкости. Кроме того, использование комбинации фталевого ангидрида и Диафена ФП, по сравнению с другими исследуемыми веществами, обеспечивает наилучшую стабилизацию молекулярной массы полиизопрена, особенно в конце цикла испытания.

При повышении температуры до 100°C (рис. 2, б) фталевый ангидрид и Диафен ФП не влияют на изменение вида кривых характеристической вязкости образцов-пленок. Введение Агидола 1 не приводит к существенному снижению молекулярной массы в течение первых 4 ч, и смесь Диафена ФП с фталевым ангидридом в течение первых 7 ч термообработки. Отмечено, что Диафен ФП из всех применяемых добавок в большей степени способствует сохранению молекулярной массы полиизопрена (рис. 2, б), что показано на графике увеличением абсолютных значений показателя $[\eta]$ по сравнению с исходным СКИ-3. При использовании комбинации фталевого ангидрида и Диафена ФП наблюдается незначительный спад характеристической вязкости после 1 ч прогрева; отмечена большая стабильность СКИ-3, заправленного комбинацией, в начале окисления.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 2,б) увеличения количества кислородсодержащих групп в течение первых 4 ч прогрева при 100°C (то есть в области первого снижения характеристической вязкости) исходного полиизопрена не зафиксировано. Повторный спад характеристической вязкости (рис. 1, кривая 2) совпадает с увеличением доли кислородсодержащих групп (рис. 2,б) после 4 ч прогрева и снижением доли CH_2 - групп. Доля присоединенных кислородсодержащих групп умень-

шается в ряду: полиизопрен > полиизопрен + фталевый ангидрид > полиизопрен + Агидол 1 > полиизопрен + фталевый ангидрид + Диафен ФП > полиизопрен + Диафен ФП.

Отметим, что в процессе окисления пленки исходного каучука теряли растворимость на фоне снижения характеристической вязкости после 15 ч в ходе прогрева при 100°C (рис. 1). При повышенной температуре (рис. 2, б) антикорчинг и противостарители в меньшей степени способствуют сохранению растворимости полиизопрена: исходный каучук с Агидолом 1 терял растворимость после 17 ч прогрева, а с Диафеном ФП этот период составил 25 ч. Применение смеси противостарителя и антикорчинга способствовало сохранению растворимости полиизопрена до 45 ч.

В целом можно отметить, что в присутствии применяемых добавок уменьшается интенсивность окисления каучука СКИ-3, а темпы повторного снижения характеристической вязкости образцов соответствуют увеличению количества кислородсодержащих групп по данным ИК-спектроскопии.

Таким образом, в работе рассмотрена кинетика окисления полиизопрена при температурах близких к температурам хранения (эксплуатации) и переработки в присутствии различных низкомолекулярных добавок при 20°C и 100°C. Установлены различия в ходе процессов, а именно: уменьшение индукционного периода и наличие двух спадов характеристической вязкости, характеризующих, соответственно, межмономерную и кислородную деструкцию полиизопрена при повышенной температуре. Отмечена ингибирующая активность Агидола 1 в начале процесса окисления при 100°C и отсутствие таковой при нормальных условиях на протяжении всего эксперимента. Применение Диафена ФП обеспечивает стабилизацию структуры полиизопрена как при температуре 20°C, так и при 100°C. Применение комбинации Диафена ФП и фталевого ангидрида обеспечивает более эффективную защиту СКИ-3 от старения при 20°C и 100°C.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузьминский, А. С. Окисление каучуков и резин / А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев. – М. : Госхимиздат. – 1957. – 280 с.
2. Пиотровский, К. Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов / К. Б. Пиотровский, З. Н. Тарасова. – М. : Химия, 1972. – 54 с.
3. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – М. : Химия, 1981. – 376 с.
4. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж : Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
5. Особенности кинетики окисления пленок карбоцепных каучуков / Ю. Ф. Шутилин, С. С. Барабин, О. С. Корнеева, О. В. Карманова, С. А. Привольнев, А. В. Шестопалов // Каучук и резина. – 2007. – № 4. – С. 42–43.
6. Бартенев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартенев. – М. : Химия, 1984. – 280 с.
7. Моисеев, В. В. Синтетические каучуки и материалы для их производства. Каталог-справочник / В. В. Моисеев, Ю. В. Перина. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – 36 с.
8. Гринберг, А. А. Замедлители вулканизации / А. А. Гринберг, Л. К. Золотаревская. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1970. – 46 с.
9. Синтетический каучук / Под ред. И. В. Гармонова. – Л. : Химия, 1976. – 751 с.