

УДК 541.64:536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ
НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

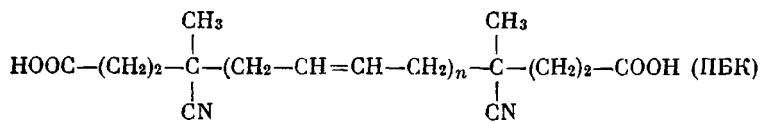
***Ю. Е. Мальков, А. И. Бенин, В. Ф. Антипова,
М. С. Вилесова, К. Ю. Салник***

Методами динамической термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена термическая стабильность и кинетика термического разложения эластомеров на основе непредельных карбоцепных полимеров с различными системами отверждения. Отвержение 1,4-цис-полибутадиена серой приводит к образованию эластомера, термическая стабильность которого ниже, чем исходного полимера. Термостойкость эластомеров, полученных отверждением 1,4-цис-полибутадиена тиурамом, *n*-хинондиоксимом, перекисью дикумила, выше термостойкости исходного полимера. Эти изменения термической стабильности эластомеров 1,4-цис-полибутадиена связаны с уменьшением степеней ненасыщенности цепей исходного полимера в процессе отверждения и появления новых связей, образованных системой отверждения. Термическая стабильность эластомеров, трехмерная структура которых сформирована в реакциях карбоксил — эпоксид, ниже термостойкости исходных полимеров вне зависимости от их природы. Снижение термической стабильности в этом случае связано с появлением связей системы отверждения, аномальных для структуры исходных полимеров.

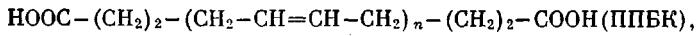
Отвержение непредельных карбоцепных полимеров возможно по концевым функциональным группам и с использованием двойных связей полимерных цепей. Образование спиральных структур указанными способами приводит либо к появлению новых группировок, образованных системой отверждения, либо к изменениям структуры полимерных цепей. В настоящей работе изучено термическое разложение эластомеров на основе низкомолекулярных непредельных полимеров с целью выяснения влияния природы отверждения на их термическую стабильность.

Термическое разложение исходных полимеров, на основе которых получены эластомеры, рассматриваемые в настоящей работе, было изучено ранее [1]. Показано, что необратимые изменения структуры этих полимеров при нагревании обусловлены протеканием двух типов радикально-цепных реакций с различным механизмом инициирования. На ранних стадиях разложения термические превращения непредельных полимеров определяются конкуренцией радикально-цепных реакций структурирования и деструкции, инициированных разрывом слабых связей C—C в β - положении по отношению к двойным связям полимерной цепи. Реакции структурирования связаны преимущественно с раскрытием двойных связей в полимерных цепях. На более глубоких стадиях превращения термическое разложение инициируется преимущественным разрывом связей C—C в цепях насыщенного, частично структурированного полимера.

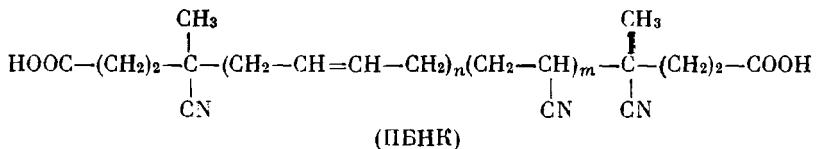
Исследовали эластомеры следующих непредельных карбоцепных полимеров: 1,4-*цис*-полибутадиена (ПБ), полибутадиеновых полимеров 1,2- и 1,4-присоединения с концевыми карбоксильными группами



и



сополимера бутадиена 1,2- и 1,4-присоединения с акрилонитрилом с концевыми карбоксильными группами



Характеристики исходных полимеров, использованных для получения эластомеров, приведены в работе [1]. Отверждение ПБ осуществляли различными отверждающими агентами: серой (ПБ-1), тиурамом (ПБ-2), *n*-хинондиоксимом (ПБ-3) и перекисью дикумила (ПБ-4) [2, 3]. Полимеры ПБК, ППБК и ПВНК отверждали эпоксидной смолой ЭД-5 и триэтилентетрамином. Составы систем отверждения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав образцов эластомеров на основе непредельных карбоцепных полимеров

Состав образцов, вес. ч.	ПБ-1	ПБ-2	ПБ-3	ПБ-4	ПБК-1	ППБК-1	ППБК-2	ПВНК-1
Полимер	100	100	100	100	100	100	100	100
Метилцимат	1,2	—	—	—	—	—	—	—
Дифенилгуганидин	0,5	—	—	—	—	—	—	—
Окись цинка	1,2	2,0	—	—	—	—	—	—
Сера	4,0	—	—	—	—	—	—	—
Тиурам	—	3,0	—	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Хинондиоксим	—	—	3,0	—	—	—	—	—
Двуокись свинца	—	—	6,0	—	—	—	—	—
Перекись дикумила	—	—	—	3,0	—	—	—	—
ЭД-5	—	—	—	—	15,5	13,7	18,3	18,3
Триэтилентетрамин	—	—	—	—	1,0	1,0	1,0	1,0

Исследования проводили методами динамической термогравиметрии (ТГА, ДТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на установке «Термофлекс». Описание установки, ее основные характеристики и методика проведения исследования приведены в работе [4]. Методика проведения кинетического анализа экспериментальных данных изложена в работе [4].

Анализ термограмм разложения (рис. 1) показывает, что термическое разложение эластомеров на основе непредельных полимеров характеризуется преимущественным протеканием экзотермических реакций на ранних стадиях этого процесса и эндотермических реакций на более глубоких стадиях превращения. Все эластомеры при разложении дают твердый остаток, количество которого зависит от вида эластомера и определяется, по-видимому, содержанием в образце неорганических веществ.

Характер влияния системы отверждения на термическое разложение эластомеров можно установить из сопоставления температурных характеристик разложения эластомеров и их исходных полимеров (табл. 2) и анализа приведенных термогравиметрических кривых разложения (рис. 2).

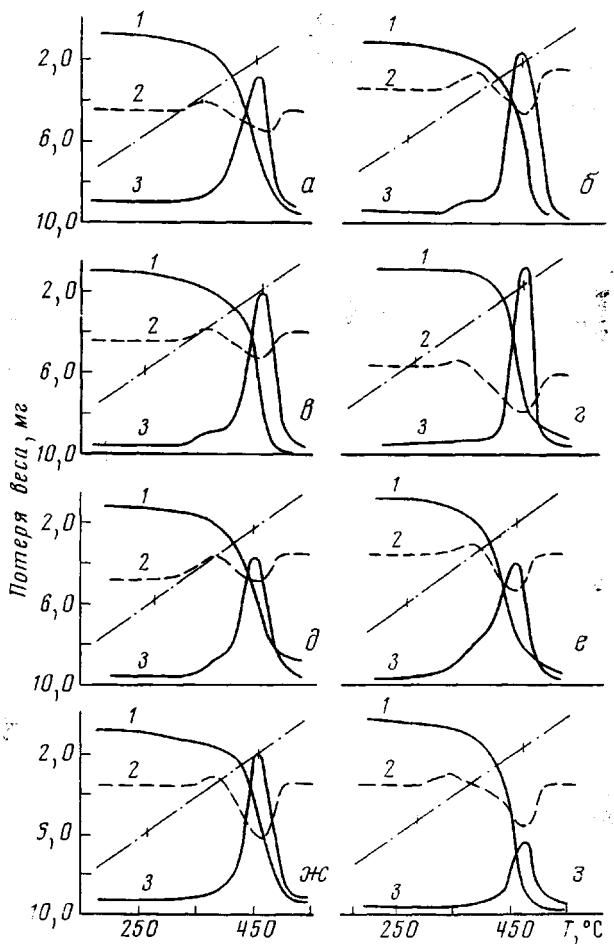


Рис. 1. Термограммы разложения эластомеров ПБ-1 (а), ПБ-2 (б), ПБ-4 (в), ПБК-1 (д), ПБНК-1 (е), ППБК-2 (ж) и ППБК-1 (з) при скорости нагревания 10 град/мин (1 – ТГА, 2 – ДСК, 3 – ДТГ)

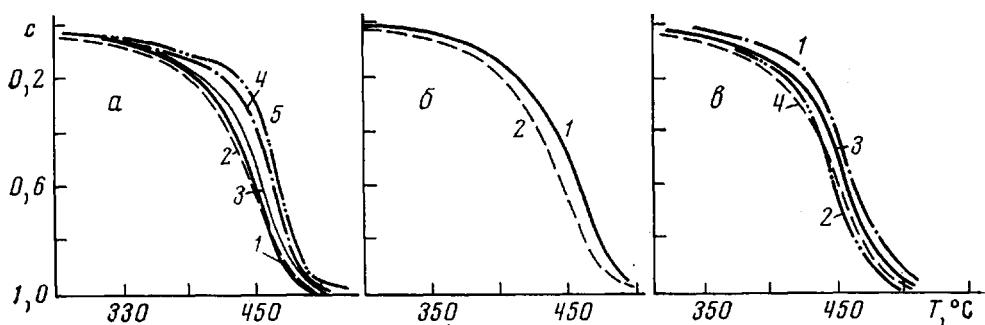


Рис. 2. Интегральные термогравиметрические кривые разложения
а: ПБ (1), ПБ-1 (2), ПБ-2 (3), ПБ-3 (4) и ПБ-4 (5); б: ППБК (1) и ППБК-1 (2); в: ПБК (1), ПБК-1 (2), ПБНК (3) и ПБНК-1 (4) (скорость нагревания 10 град/мин)

Таблица 2

Температурные характеристики разложения эластомеров на основе непредельных карбоцепных полимеров
(Скорость нагревания 10 град/мин)

Эласто- мер	$T_{0,01}$, °C	T_M , °C	$T_{0,97}$, °C	Твердый остаток, %	Эласто- мер	$T_{0,01}$, °C	T_M , °C	$T_{0,97}$, °C	Твердый остаток, %
ПБ	260	450	493	—	ПБК-1	280	450	495	6,3
ПБ-1	251	453	490	1,5	ППБК	262	478	520	—
ПБ-2	270	468	495	3,6	ППБК-1	260	473	505	2,0
ПБ-3	282	474	515	6,8	ППБК-2	265	460	500	1,0
ПБ-4	284	476	520	1,0	ПБНК	269	470	505	—
ПБК	288	470	530	—	ПБНК-1	270	460	500	2,5

Таблица 3

Энергии активации на различных стадиях разложения эластомеров на основе непредельных карбоцепных полимеров (ккал/моль)

Глубина превра- щения	PB-1	PB-4	PBK-1	PBCK-1	PBNK-1	Глубина превра- щения	PB-1	PB-4	PBK-1	PBCK-1	PBNK-1
	PB-1	PB-4	PBK-1	PBCK-1	PBNK-1		PB-1	PB-4	PBK-1	PBCK-1	PBNK-1
0,1	40±3	37±4	35±3	38±3	33±4	0,6	59±1	59±2	57±3	67±2	56±1
0,2	51±2	59±2	40±2	53±3	44±2	0,7	57±2	60±3	61±3	64±3	56±1
0,3	55±3	61±3	61±2	67±2	48±1	0,8	57±2	59±1	59±2	66±2	56±1
0,4	61±2	62±4	60±3	63±2	57±1	0,9	58±1	60±1	62±1	64±2	60±1
0,5	58±1	59±2	59±2	64±3	55±1						

В табл. 2 обозначение $T_{0,01}$ соответствует температуре при глубине превращения 1%; T_M — температура максимальной скорости разложения; $T_{0,97}$ — температура, соответствующая глубине превращения 97%. Для эластомеров полимера ПБ термическая стабильность возрастает в ряду: ПБ-1, ПБ, ПБ-2, ПБ-3, ПБ-4, в то время как у всех эластомеров, трехмерная структура которых сформирована в реакциях карбоксил — эпоксид, наблюдается ее снижение по сравнению с исходными полимерами.

Кинетический анализ экспериментальных результатов, выполненный методом сечений при постоянной глубине превращения (табл. 3), показывает, что энергия активации термического разложения исследованных эластомеров E растет с повышением глубины превращения с до некоторого ее значения, а затем сохраняется постоянной*. Подобный характер зависимости $E=\phi(c)$ дает основание использовать для кинетического описания процессов термораспада исследованных эластомеров систему уравнений

$$\frac{dc}{d\tau} = \alpha_0' \frac{dc_1}{d\tau} + \alpha_0'' \frac{dc_2}{d\tau}$$

$$\frac{dc_1}{d\tau} = k_1 f_1(c_1) \quad (1)$$

$$\frac{dc_2}{d\tau} = k_2 f_2(c_2); \quad \alpha_0' + \alpha_0'' = 1,$$

* Для расчета энергии активации методом сечений $c=const$ использовали массив экспериментальных данных $(dc_i/d\tau)$ и $(1/T_i)$, полученный при скоростях нагревания 2,5; 5,0; 10; 15; 20 град/мин, для фиксированных значений конверсии до летучих ($i=2$ — чомер термограммы, соответствующий определенной скорости нагревания).

Таблица 4

Кинетические параметры процессов термического разложения эластомеров на основе непредельных карбоцепных полимеров

Эласто-мер	α_0'	α_0''	n_1	n_2	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$\Delta, \%$
ПБ-1	0,30	0,70	1,0	1,0	$10^{11,2} \left(-\frac{37200}{RT} \right)$	$10^{17,0} \left(-\frac{57000}{RT} \right)$	4,7
ПБ-4	0,45	0,85	1,0	1,0	$10^{13,0} \left(-\frac{42000}{RT} \right)$	$10^{17,4} \left(-\frac{60000}{RT} \right)$	5,9
ПБК-1	0,25	0,75	1,0	1,0	$10^{11,5} \left(-\frac{37500}{RT} \right)$	$10^{19,3} \left(-\frac{66000}{RT} \right)$	3,1
ППБК-1	0,20	0,80	1,0	1,0	$10^{11,0} \left(-\frac{37500}{RT} \right)$	$10^{18,3} \left(-\frac{60100}{RT} \right)$	3,7
ПБНК-1	0,40	0,60	1,0	1,0	$10^{12,9} \left(-\frac{41700}{RT} \right)$	$10^{16,6} \left(-\frac{58000}{RT} \right)$	4,2

Таблица 5

Константы скоростей разложения полимеров ПБ, ПБК, ППБК, ПБНК и эластомеров на их основе

Эласто-мер	$k_1 \cdot 10^3, \text{мин}^{-1} (300^\circ)$	$k_2, \text{мин}^{-1} (500^\circ)$	α_0'	Эласто-мер	$k_1 \cdot 10^3, \text{мин}^{-1} (300^\circ)$	$k_2, \text{мин}^{-1} (500^\circ)$	α_0'
ПБ	1,38	5,60	0,29	ППБК	1,25	2,79	0,16
ПБ-1	1,15	8,70	0,30	ППБК-1	1,90	6,30	0,20
ПБ-4	1,12	1,66	0,15	ПБНК	5,00	2,90	0,17
ПБК	1,07	1,60	0,20	ПБНК-1	5,00	3,70	0,25
ПБК-1	1,26	4,60	0,23				

где c — суммарная глубина превращения; k_1 и k_2 — константы скорости двух «независимых» реакций; α_0' и α_0'' — постоянные для каждого эластомера; c_1 и c_2 — глубина превращения первой и второй реакций соответственно. Поиск численных значений кинетических параметров, входящих в систему (1), проводили в предположении следующего вида кинетических функций:

$$f_1(c_1) = (1 - c_1)^{n_1}; \quad f_2(c_2) = (1 - c_2)^{n_2} \quad (2)$$

Конечные результаты кинетического анализа экспериментальных данных приведены в табл. 4, в которой Δ — максимальное расхождение между расчетным и экспериментальным значением глубины превращения.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что основные закономерности термического разложения исходных полимеров сохраняются и при термическом разложении эластомеров на их основе. Наличие тепловыделения и совпадение констант скоростей реакций термораспада полимеров и их эластомеров при малых глубинах превращений (табл. 5) позволяет предположить, что на ранних стадиях разложения термические превращения эластомеров, как и их исходных полимеров, определяются конкуренцией радикально-цепных реакций структурирования и деструкции полимерных цепей, инициированных распадом слабых связей С—С в β -положении по отношению к двойным связям в цепях полимера. Различия в термораспаде эластомеров и их исходных полимеров обусловлены либо появлением в результате отверждения в структуре эластомера групп-

пировок, оказывающих влияние на прочность связей в цепях исходного полимера или просто содержащих связи, отличающиеся по прочности от последних, либо изменениями структуры цепи исходного полимера, связанными с уменьшением его ненасыщенности при отверждении.

Результаты изучения процесса термического разложения серосодержащего эластомера ПБ-1 показывают, что отверждение ПБ не изменяет природу реакций, преобладающих на ранних стадиях разложения, и степень ненасыщенности полимерных цепей, поскольку значения констант α'_0 , зависящие от свойств исходного полимера и, в первую очередь, от его степени ненасыщенности, одинаковы для ПБ-1 и ПБ (табл. 5).

В то же время константа скорости k_2 для основной реакции термораспада эластомера ПБ-1 выше, чем ПБ. Подобная картина становится понятной, если предположить, что в процессе отверждения ПБ имеют место преимущественно реакции замещения серой лабильного водорода α -метиленовой группы с образованием активного центра, способного реагировать с соседней молекулой, давая поперечные моно-, би- и полисульфидные связи. Пониженная прочность связей, образованных системой отверждения по сравнению с прочностью связей С—С в полимерных цепях и обуславливает возможность инициирования реакций термораспада ПБ-1 разрывом именно этих связей, приводя к увеличению константы k_2 для эластомера по сравнению с исходным полимером. Относительно небольшое изменение термостабильности ПБ-1 в сравнении с ПБ указывает на преимущественное образование в процессе отверждения моносульфидных связей, прочность которых (74 ккал/моль [2, 5]) близка к прочности связей С—С в цепях полимерной составляющей.

Используя выражение для энергии активации основной реакции термораспада исходных непредельных полимеров [1]

$$E_{p_{ap}}' = 0,5(E_{\pi}' + E_{\pi}' + E_p - E_0'), \quad (3)$$

где E_{π}' — энергия гомолитического разрыва связей на стадии инициирования; E_{π}', E_{π}', E_0' — энергия активации стадий роста, передачи и обрыва цепей соответственно. Принимая $E_{\pi}' = 74$ ккал/моль, получаем $E_{p_{ap}}' = -57$ ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальным значением энергии активации основной реакции термораспада эластомера ПБ-1.

Согласно схеме, предложенной Шееле [6], при отверждении тиуродисульфидами в присутствии окиси цинка первичными актами процесса отверждения непредельных полимеров является взаимодействие радикалов дитиокарбаминовой кислоты с двойными связями полимера. Это должно приводить к снижению количества потенциальных центров инициирования реакций термораспада при невысоких глубинах разложения и соответственно к некоторому увеличению термической стабильности эластомера по сравнению с исходным полимером, что и подтверждается экспериментом.

Установленное в настоящей работе повышение термостабильности эластомеров, полученных отверждением ПБ *n*-хинондиоксимом и перекисью дикумила в сравнении с исходным ПБ согласуется с данными, приведенными в работе [2, 3]. Повышение термостойкости при этом обусловлено, с одной стороны, как и для тиуродного эластомера, уменьшением непредельности полимерных цепей в процессе отверждения и, с другой, — образованием более устойчивых к термическому воздействию поперечных связей. Сопоставление констант, характеризующих термические превращения полимеров ПБК, ППБК и ПБНК и их эластомеров на ранних стадиях (табл. 5), показывает, что в процессе отверждения полимерная составляющая практически не претерпевает изменений. В то же время для реакций, доминирующих при достаточно глубоких степенях превращения, наблюдается некоторое увеличение констант скоростей реакций k_2 для

эластомеров, как следствие появления в результате отверждения более слабых эфирных связей или ослабляющего воздействия гетероатомов этих связей на связи α -С—С полимерных цепей.

Государственный институт прикладной химии
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
7 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Мальков, А. И. Бенин, И. С. Израилит, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A16, 2738, 1974.
 2. В. Гофман, Вулканизация и вулканизующие агенты, «Химия», 1968.
 3. Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Аллигера, «Химия», 1967.
 4. А. И. Бенин, И. С. Израилит, А. А. Коссой, Ю. Е. Мальков, Физика горения и взрыва, 9, 54, 1973.
 5. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», 1964.
 6. W. Scheele, Q. Bielstein, Kautschuk und Gummi, 8, 251, 1955.
-