

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1975

УДК 541.64:536.4

**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ**

A. A. Соколовский, Н. Н. Борисова, Л. Г. Ангерт

Исследованы термические и термоокислительные превращения этиленпропиленовых каучуков; обнаружены две стадии термического и термоокислительного распада сополимеров; рассчитаны энергии активации обоих процессов при термораспаде. Получены сравнительные данные о термической и термоокислительной стойкости двойных и тройных сополимеров в присутствии неозона Д и очищенных.

С целью выяснения закономерностей процессов, протекающих в этиленпропиленовых каучуках при повышенных температурах, были изучены их структурные и химические превращения в условиях термического и термоокислительного воздействий.

В качестве объектов исследования были выбраны очищенные этиленпропиленовый сополимер (СКЭП) и тройной сополимер с дицикlopентадиеном (СКЭПТ) и эти же сополимеры, содержащие в качестве стабилизатора неозон Д (СКЭПА и СКЭПТА соответственно).

Исследование термического и термоокислительного распада выбранных сополимеров производили методами ТГА и ДТА в вакууме 10^{-3} тор и на воздухе; навеска образца 10–11 (ТГА) и 250 мг (ДТА) и скорости нагревания 7 град/мин.

Масс-спектрометрический анализ (МСА) газовыделения проводили при начальном вакууме 10^{-8} тор, навеске образца 1 мг и скорости нагревания 7 град/мин. ИК-спектры полимеров снимали на пластинках NaCl при нагревании на воздухе со скоростью 5–7 град/мин.

По данным ТГА и МСА проводили расчеты кинетических параметров термического и термоокислительного распада исследуемых каучуков. Для определения порядка протекающих реакций n использовали метод Фримена и Карола [1].

Определение энергии активации процессов при найденных значениях величины n производили путем расчета констант скоростей реакций при различных температурах по уравнению

$$k_T = \frac{dw/dt(T)}{w_{\text{отн}}^n(T)}$$

из зависимости $\ln k_T - \frac{1}{T}$. Точность определения энергии активации составляла ± 2 ккал/моль.

При анализе результатов ТГА (рис. 1, а) оказалось, что термостойкость каучуков СКЭП и СКЭПТ примерно одинакова и характеризуется температурами начала распада 350–370° и максимальной скоростью деструкции при 410–420°. Распад полимеров заканчивается при 470–480°. Присутствие в каучуках антиоксидантов, как и следовало ожидать, не влияет на ход термораспада.

Анализ кривых ДТА, полученных в вакууме (рис. 1, б), приводит к выводу о том, что термические процессы в обоих типах каучуков протекают аналогично. На термограммах обнаруживается ряд слабых эндотермических эффектов, не обнаруживаемых методом ТГА, с максимумами при 170–180, 230–280 и 310–320°. Первый из них обусловлен физическими

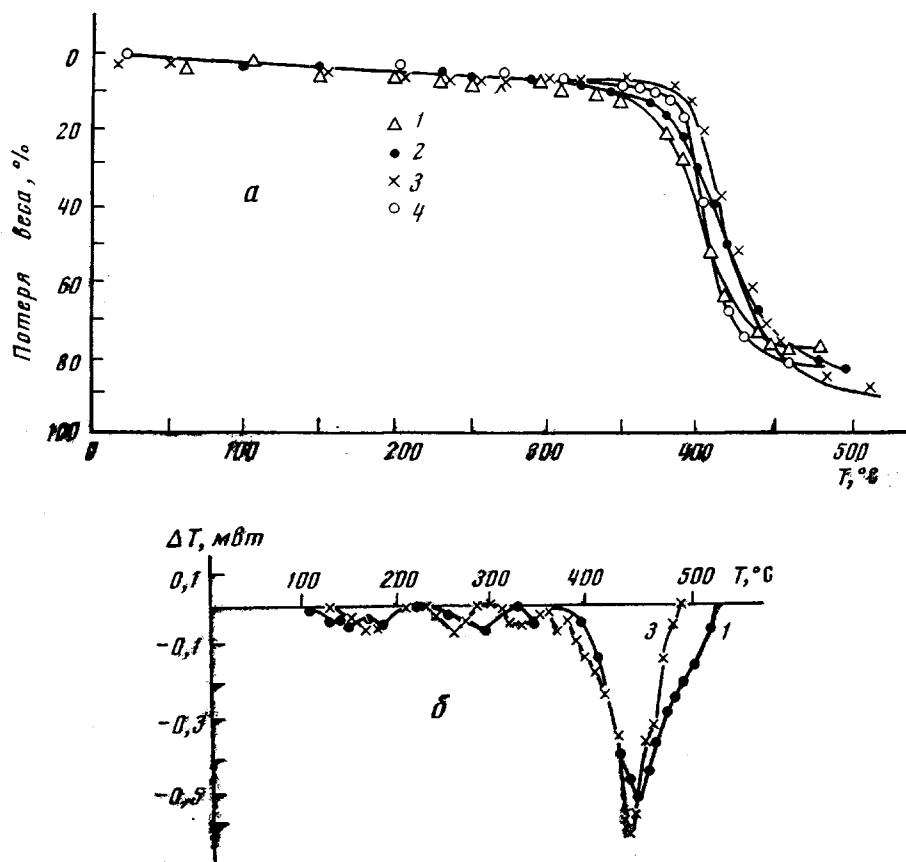


Рис. 1. а, б

превращениями полимеров (плавлением), что подтверждается данными работы [2], а второй и третий, вероятно, связаны с разрушением полимера по связям, которые условно можно назвать «слабыми». Глубокий эндотермический эффект, наблюдаемый в температурном диапазоне 380–500°, с максимумом при 440–450° связан с термораспадом сополимера, обнаруженным методом ТГА. Некоторое несовпадение температур максимальной скорости деструкции, полученное по данным ТГА и ДТА, обусловлено существенной разницей в навесках испытуемых образцов и, следовательно, разными условиями теплообмена в них.

МСА газовыделения подтверждает две стадии термораспада, найденные методом ДТА. Температурный интервал первой стадии — 250–360°, а второй — 340–480° (рис. 2), аналогично данным ДТА и ТГА. При термораспаде СКЭП на первой стадии (при 250–360°) происходит выделение H_2O ($m/e=18,17$), осколков с массой C_1 и продуктов с $m/e=28–30$, в числе которых находятся CO , CH_2O и осколки C_2 . На второй стадии термораспада при 340–480° наряду с упомянутыми продуктами образуются продукты со значениями m/e выше 40, характерные для распада насыщенных полимерных углеводородов [3].

В результате расчетов кинетических параметров (рис. 3) было найдено, что энергия активации образования отдельных продуктов по данным МСА на первой стадии колеблется от 17 до 20 ккал/моль (таблица). На второй стадии термораспада образование всех перечисленных выше продуктов со значениями m/e выше и ниже 40 характеризуется энергией активации 41–47 ккал/моль. Исключение составляет вода, выделение которой на второй стадии протекает с $E_a=26–27$ ккал/моль. Таким образом, данные МСА показывают, что первая стадия деструкции этиленпропилен-

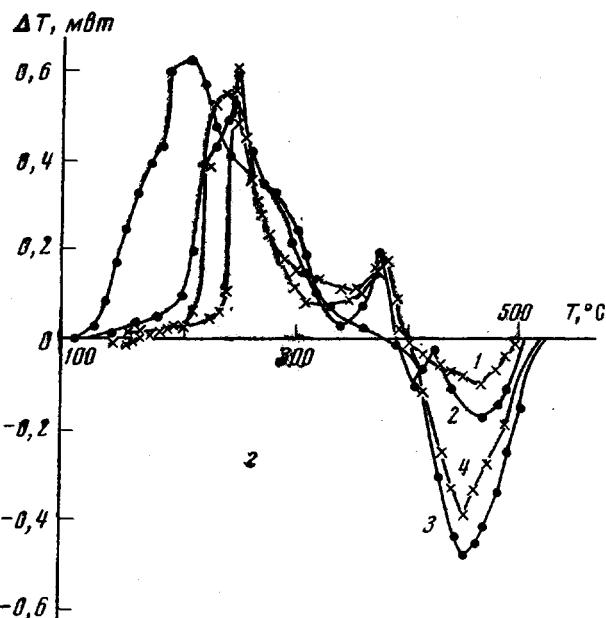
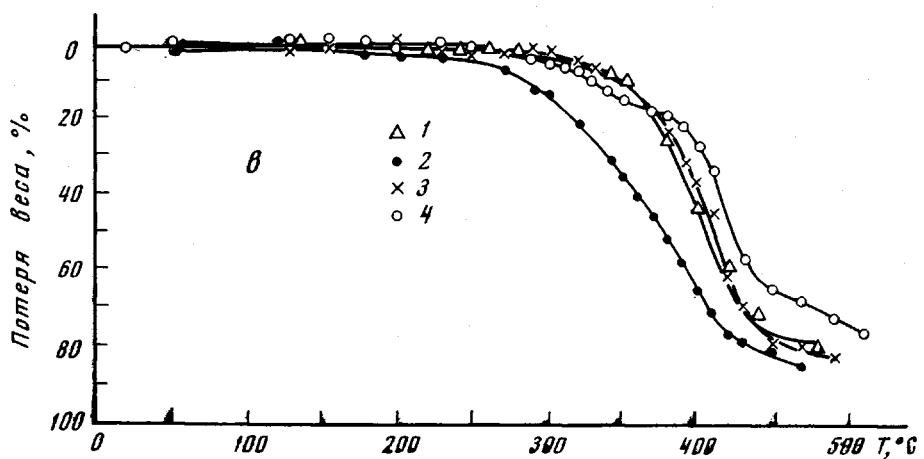


Рис. 1. Кривые ТГА (а, в) и ДТА (б, г) сополимеров СКЭПА (1), СКЭП (2), СКЭПТ (3) и СКЭПТА (4) в вакууме (а, б) и на воздухе (в, г)

новых каучуков определяется разрушением имеющихся в исходном полимере окисленных структур, которые и являются в данном случае «слабыми связями». Величина E_a деструкции окисленных структур (17–20 ккал/моль), найденная в данном эксперименте, является промежуточной между величинами E_a распада гидроперекиси полипропилена (25 ккал/моль) и в присутствии антиоксиданта фениламинного типа (13 ккал/моль) [4], что можно объяснить влиянием на кинетику термораспада гидроперекиси содержащихся в СКЭП следов неозона Д. Действительно, на второй стадии термораспада каучука, когда антиоксидант полностью отсутствует, энергия активации выделения воды при распаде гидроперекиси, как указывалось, возрастает до 25–27 ккал/моль.

Сравнительный анализ данных ТГА этиленпропиленовых каучуков в вакууме и на воздухе (рис. 1, а, в) приводит к заключению о том, что термическая и термоокислительная стойкость этих каучуков близки. Однако этот вывод противоречит практике. Поэтому для изучения термоокислительных процессов в каучуках и был использован метод ДТА.

Исследование показало, что термоокислительные процессы в каучуках СКЭП, СКЭПА, СКЭПТА характеризуются двумя, а в каучуке СКЭПТ –

одним экзотермическим эффектом (рис. 1, г). При этом для СКЭП и СКЭПТ температура начала интенсивного экзотермического эффекта, характеризующая термоокислительную стойкость, равна 180 и 120° соответственно.

В присутствии антиоксиданта окислительные процессы заметно подавляются, что выражается в уменьшении величин экзотермических эффектов и повышении термоокислительной стойкости на 50 и 90°, т. е. до 230

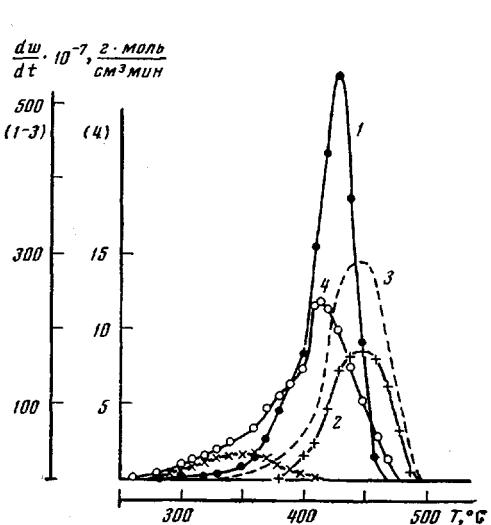


Рис. 2

Рис. 2. Результаты МСА каучука СКЭП в вакууме:
1 — C₁; 2 — C₂, CO; 3 — C₄, C₇; 4 — H₂O, OH

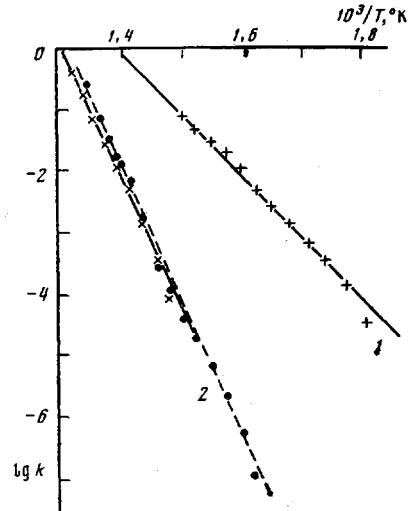


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости термораспада СКЭП по данным МСА:
1 — первая и вторая стадии выделения C₂, CO; 2 — выделение C₄, C₇

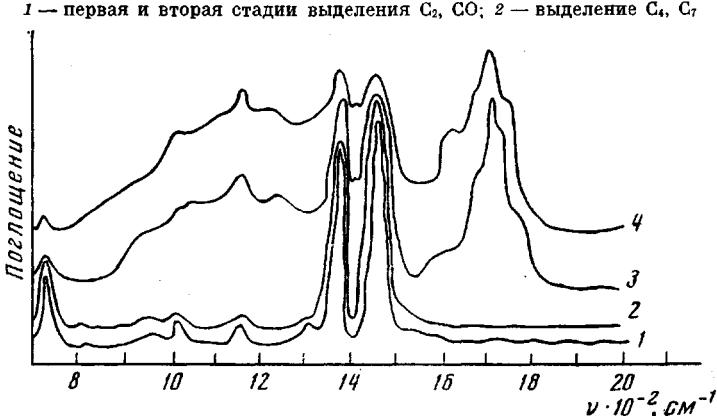


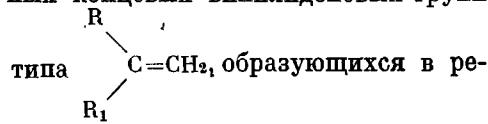
Рис. 4. ИК-спектры исходного (1) и термоокисленного на воздухе при 150 (2), 200 (3) и 250° (4) СКЭП

и 210° соответственно. При этом термоокислительная стойкость СКЭП как в присутствии антиоксиданта, так и без него существенно выше, чем СКЭПТ.

Отсюда следует, что благодаря высокой точности эксперимента метод ДТА может быть использован для сравнительного исследования влияния типа антиоксиданта и третьего сополимера на термоокислительную стойкость сополимеров, тогда как метод ТГА не применим в этих условиях.

Как отмечено выше, характерной особенностью термоокислительных процессов в исследуемых полимерах является их двухстадийность. Анали-

зируя ИК-спектры окисленных каучуков (рис. 4), находим, что у всех полимеров при нагревании их на воздухе до 250° окисление сопровождается появлением широкой полосы поглощения в области 800—1350 cm^{-1} , имеющей максимум при 1170 cm^{-1} . Эта полоса поглощения характеризует колебания гидроксильных, простых и сложных эфирных групп в полимере. Одновременно возникает интенсивная полоса поглощения при 1720 cm^{-1} , характерная для колебаний сложных эфирных, а также карбонильных групп. Появление и рост полос поглощения 1410 и 1630 cm^{-1} характеризует образование ненасыщенных концевых винилиденовых групп



зультате диспропорционирования при распаде пропиленовых звеньев.

Перераспределение интенсивностей полос поглощения при 1380, 1465, 2855 и 2925 cm^{-1} , относящихся к колебаниям групп CH_2 и CH_3 , свидетельствует о падении концентрации групп CH_3 в полимере.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при нагревании до 250° (т. е. в температурном интервале первого экзотермического эффекта) преимущественно окисляются звенья пропилена, что согласуется с данными [5] и косвенно указывает на блочную структуру сополимера. Вероятно, второй экзотермический эффект при окислении этилен-пропиленовых сополимеров обусловлен окислением этиленовых блоков.

Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
28 I 1974

Энергия активации* термораспада СКЭП

Метод определения	Температурный интервал, °C	E_a , ккал/моль
MCA:		
C_1	250—340	18
	350—470	47
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}$	260—350	17
	360—470	26—27
C_2, CO	260—400	20
	370—500	42,5
C_4	280—500	40,5
C_7	330—500	44,5
TGA	220—360	15—17
	360—500	41

* Вычислена при $n=1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, В. П. Зубов, Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 151.
2. Б. Ки, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966, стр. 288.
3. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967, стр. 103.
4. М. Б. Нейман, Старение и стабилизация полимеров, «Наука», 1964, стр. 91.
5. K. Nezu, Rev. gen. caoutchouc, 46, 999, 1969.