

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1978

УДК 541.64 : 536.4 : 539.893

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

*Артемов В. М., Новиков Н. А., Халтурина Н. М.,
Сережникова Е. В., Галил-Оглы Ф. А.*

Методами ИК-спектроскопии, ЯМР широких линий и термографии исследованы химические превращения в бутадиен-нитрильных эластомерах при воздействии высоких температур и давлений (до 5 Кбар). Показано, что в результате такого воздействия происходит структурирование полимеров, при этом в структурированных макромолекулах наблюдаются химические изменения, сопровождающиеся уменьшением двойных связей и группы $-C=N$, а также увеличением содержания группы $-C=O$. Эти изменения приводят к снижению плотности протонной упаковки и смещению экзотермического эффекта, связанного с перестройкой структуры полимера, в сторону более высоких температур.

При воздействии высокого давления (до 20 Кбар) и повышенных температур на смеси ненасыщенных эластомеров (бутадиенстирольного каучука, СКН) с различными углеродными сажами наблюдается увеличение степени взаимодействия между сажей и эластомером, которое объясняется как механо-химическое явление, при котором ненасыщенные полимеры подвергаются сильной хемосорбции на поверхности частичек сажи [1]. Однако в работе [1] отсутствуют данные об изменении свойств каучука в этих условиях.

Поэтому представляло интерес изучить возможные структурные превращения, происходящие в нитрильных эластомерах под воздействием высоких температур и давлений. В качестве объекта исследования были взяты технические полимеры: СКН-40М, СКН-26М, СКН-18М, не содержащие никаких ингредиентов резиновой смеси.

ИК-спектры образцов записывали на спектрофотометре UR-20. Образцы для этого готовили в виде таблеток с КВг. Спектры ЯМР широких линий по протону исследуемых образцов записывали на радиоспектрометре JNM-3 с автодинным датчиком на частоте 30 МГц. Образцы быстро замораживали жидким азотом в датчике спектрометра до -196° , а затем постепенно повышали температуру и одновременно записывали спектр. Применяли также методы ДТА и ТГА. Запись кривых осуществляли в среде воздуха со скоростью нагревания 5 град/мин на дериватографе фирмы МОМ (ВНР). Обработку каучуков осуществляли при нагревании в прессе при 200 и 250° и давлении 0,075–0,1 Кбар, а также с применением высоких давлений (до 10 Кбар) при температурах 200 и 250° .

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что повышение давления и температуры обработки приводит к значительному уменьшению набухания спицких образцов в бензоле, что свидетельствует о появлении спивок.

При изучении ИК-спектров (рис. 1) было обнаружено, что воздействие высоких температур и давлений на СКН-40М приводит к увеличению содержания группы $C=O$ и уменьшению содержания группы $C=N$ и двойных связей в главной цепи. Одновременно в ИК-спектрах появляется полоса поглощения в области 1644 – 1636 см $^{-1}$. Ряд авторов поглощение в области 1693 – 1490 см $^{-1}$ связывают с образованием циклических структур с ато-

мом азота в цикле [2]. Раскрытие двойных связей и образование С—С поперечных связей было показано ранее при изучении НК и дивинил-стирольного сополимера [3].

В табл. 2 приведены данные по изменению полос поглощения ряда эластомеров, которые оценивали по относительной величине оптических плотностей. Из этих данных также видно, что в СКН-26М и СКН-18М после воздействия высоких давлений и температур содержание групп — С≡N изменяется очень незначительно.

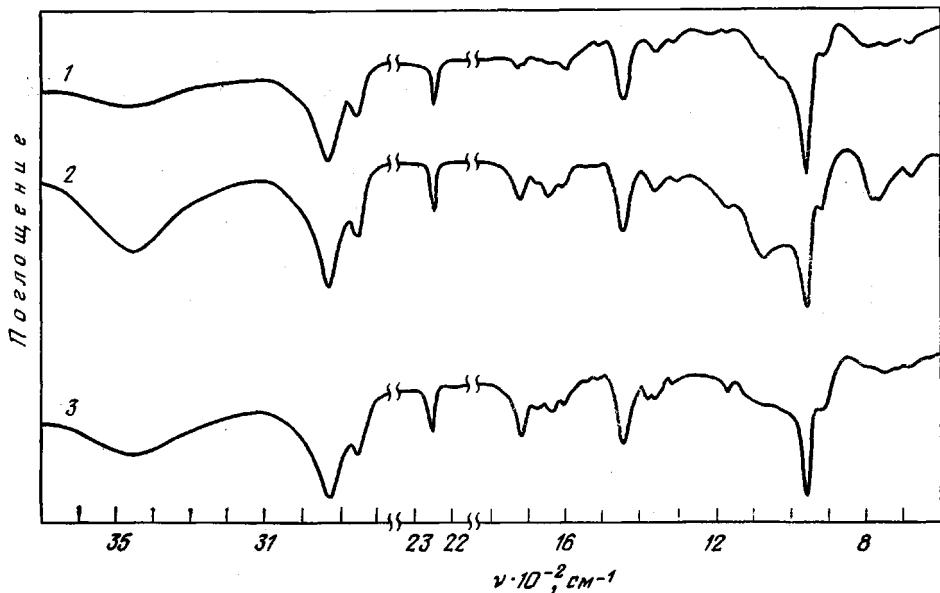


Рис. 1. ИК-спектры исходного эластомера СКН-40М (1) и прогретых образцов при 200° в течение 1 часа и давлении 0,1 Кбар (2) и 250° в течение 1 часа и 5 Кбар (3)

Из температурной зависимости второго момента резонансной линии ЯМР от температуры следует, что процессы, проходящие в эластомере СКН-40М при высокой температуре (250°) и высоком давлении (5 Кбар) приводят к снижению плотности протонной упаковки (рис. 2, а). Значения ΔH_2^2 в области температур от -180 до -140° примерно на 4 Гс² меньше, чем для образца, полученного при низком давлении (0,1 Кбар). Известно, что даже различная густота вулканизационной сетки не оказывает столь сильного влияния на ΔH_2^2 при низких температурах [4]. Поэтому данный факт может быть связан с процессом перестройки химической структуры макромолекул, сопровождающейся депротонизацией. По-видимому, депротонизация имеет место как в звеньях бутадиена, так и в звеньях акрилонитрила.

Анализ формы линии ЯМР не показал ее расщепления в области температур выше области стеклования, как это имеет место при образовании крупных циклических структур [5]. Даже действие растворителей не вызывает этот эффект. Это может свидетельствовать о том, что образуемые структуры имеют либо очень незначительное содержание протонов, или их размеры так малы, что они не создают гетерогенности с точки зрения ЯМР.

Образцы СКН-40М, прогретые при давлении 5 Кбар, температуре 250° в течение 1 часа, подвергали набуханию в растворителях в течение 1 суток (набухание в хлороформе 150%, в четыреххлористом углероде — 320%), а затем их извлекали и выдерживали в свободном состоянии в течение нескольких суток. Кривые зависимости второго момента резонансной линии ЯМР от температуры указывают на то, что после 4 суток хра-

Таблица 1

Влияние условий обработки на набухание полимеров

Образец, №	Полимер	Условия обработки *		Набухание в бензole, %
		T, °C	давление, Kбар	
1	СКН-40М	200	0,075	810
		250	0,1	190—260
		250	0,1	220
		150	5	250
		200	5	200
		250	1	200
		250	3	170
		250	5	120
9	СКН-26М	250	0,1	680
		200	5	260
		250	5	110
		250	0,1	880
12	СКН-18М	200	5	380
		250	5	240

* Продолжительность прогревания образцов: 1, 2, 5—14 — 1 час, 3 — 0,5 часа,
4 — 2 часа.

Таблица 2

Изменение полос в ИК-спектрах эластомеров

Полимер		исходный		прогретый в прессе при 200°, 1 час, 0,1 Kбар		прогретый при 250°, 1 час, 5 Kбар		Тип колебания
v, см ⁻¹	D/D ₁₄₆₀	v, см ⁻¹	D/D ₁₄₆₀	v, см ⁻¹	D/D ₁₄₆₀	v, см ⁻¹	D/D ₁₄₆₀	

СКН-40М

969	2,74	975	2,76	971	2,35	R ₁ CH=CHR ₂ —1,4-транс- и двойные связи в главной цепи
1176	0,05	1176	0,19	1176	0,17	=C=O, R-O-R
1644	0,07	1641	0,20	1636	0,14	RHC=CH ₂ , =C=N-
1725	0,10	1720	0,40	1722	0,65	=CO=O, -CH ₂ -CO-CH ₂ -
2242	0,81	2241	0,80	2242	0,70	-C≡N

СКН-26М

970	2,06	—	—	971	1,80	
1172	Следы	—	—	1172	0,10	
1643	0,43	—	—	1634	0,12	
1718	Следы	—	—	1718	0,53	

СКН-18М

969	3,63	—	—	968	2,43	
1174	Следы	—	—	1174	0,19	
1643	0,20	—	—	1636	0,19	
1724	Следы	—	—	1721	0,74	

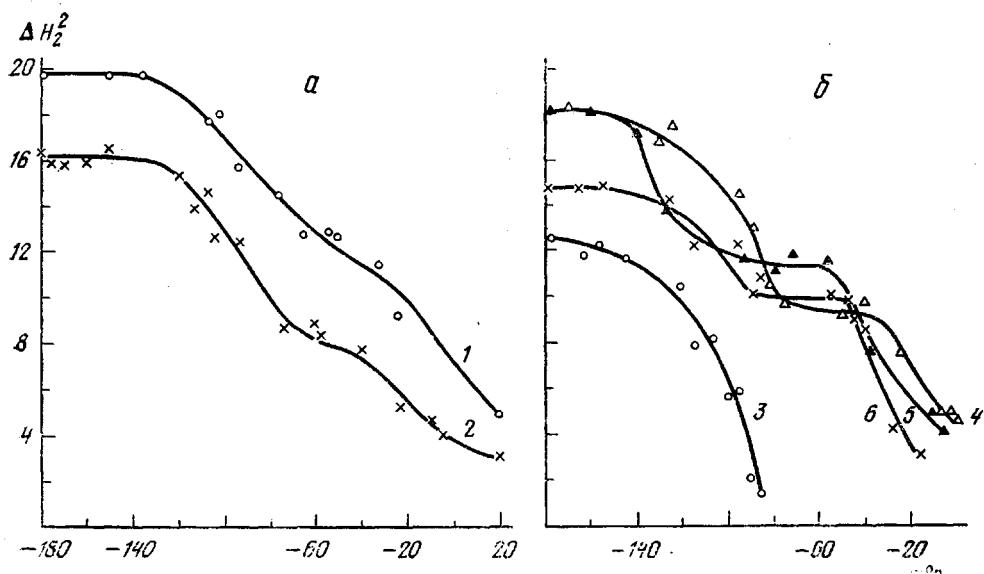


Рис. 2. Зависимость второго момента резонансной линии ЯМР от температуры для ненабухших (а) и набухших (б) образцов СКН-40М, прогретых при 250° в течение 1 часа при давлении 0,1 (1) и 5 Кбар (2-6); растворители – хлороформ (3-5), четыреххлористый углерод (6); время выдержки после набухания 1 (3, 6), 2 (4), 4 суток (5, 6)

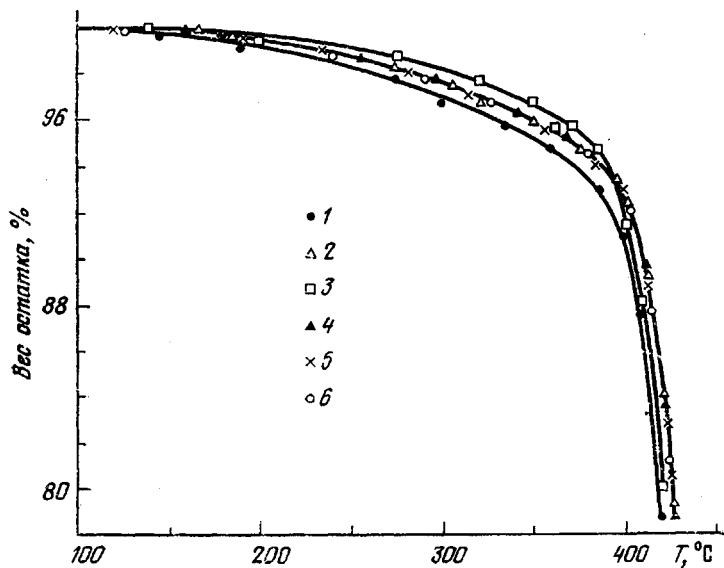


Рис. 3. Термогравиметрические кривые исходного эластомера СКН-40М (1) и прогретого при температуре 200 (2, 4); 250° (3, 5, 6) в течение 1 (2-4, 6) и 0,5 часа (5) и давлении 0,1 (2, 3, 5) и 5 Кбар (4, 6)

нения извлеченного из хлороформа образца СКН-40М, ΔH_2^2 в области низких температур превышает значения для ненабухшего образца (18,4 и 16,0 Gc^2 соответственно; рис. 2). В случае же набухания в четыреххлористом углероде кривые для образца после 1 и 4 суток выдержки имеют идентичный характер. Факт увеличения ΔH_2^2 для набухшего в хлороформе образца объясняется связыванием молекул растворителя активными участками спирального эластомера. При изучении взаимодействия хлорофор-

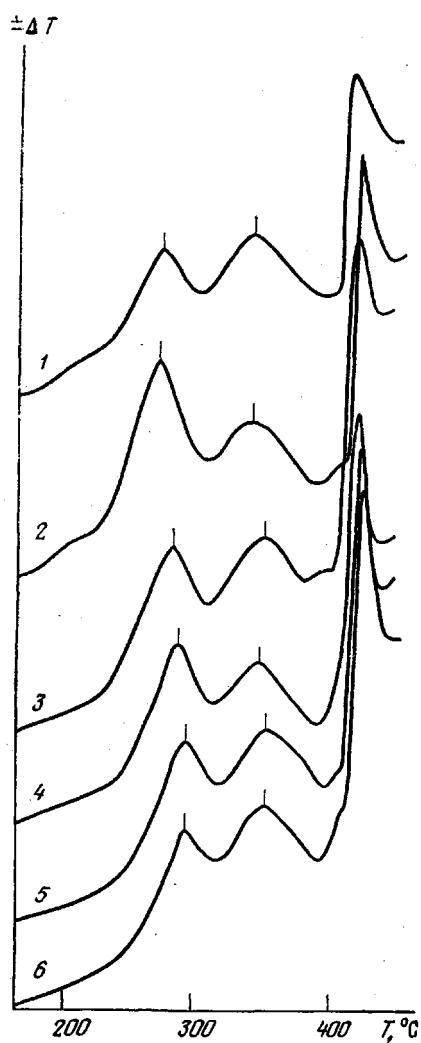


Рис. 4

Рис. 4. Кривые ДТА для исходного эластомера СКН-40М (1); обозначения 2–6 те же, что и на рис. 3

Рис. 5. Влияние содержания акрилонитрила на кривые ДТА различных эластомеров, прогретых при 250° в течение 1 часа и 5 кбар: 1 – СКДС; 2 – СКН-18М; 3 – СКН-26М и 4 – СКН-40М

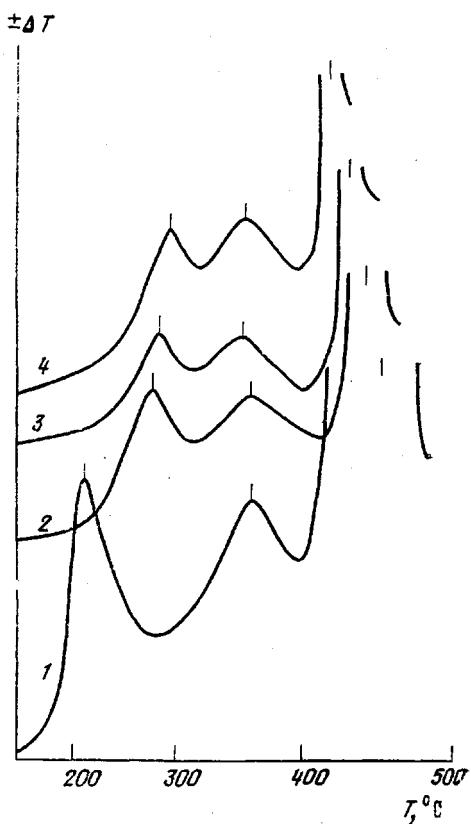


Рис. 5

ма с исходным бутадиен-нитрильным эластомером данный эффект не наблюдается. По-видимому, в рассматриваемом случае речь идет о комплексообразовании молекул растворителя с модифицированными в процессе структурирования блоками акрилонитрила.

Некоторое различие между прогретыми эластомерами и исходным эластомером имеет место и при рассмотрении кривых ТГА, приведенных на рис. 3,— все прогретые эластомеры обладают большей термостойкостью.

Заметное различие обнаружено также и при изучении кривых ДТА (рис. 4). В области температур $200\text{--}320^{\circ}$ имеется значительный экзотермический эффект, который связан с перестройкой структуры полимера (раскрытие двойных связей, окисление, образование кислородных и углерод-углеродных мостиков между макромолекулами и циклических структур в блоках акрилонитрила СКН-40М). С повышением давления и главным образом температуры обработки полимера происходит смещение первого экзотермического пика в сторону более высоких температур. На положение первого экзотермического пика существенное влияние оказывает содержание акрилонитрила в полимере. Уменьшение содержания

акрилонитрила приводит к смещению первого экзотермического пика, связанного с перестройкой структуры сплита полимера, в сторону более низких температур (рис. 5).

Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что при воздействии на бутадиен-нитрильной эластомер высоких температур (250°) и давлений происходят следующие процессы.

1. Разрыв двойных связей в основной цепи полибутадиена, присоединение по месту разрыва кислорода воздуха, растворенного в небольших количествах в каучуке; образование кислородных мостиков между макромолекулами и сшивок углерод-углерод за счет свободных валентностей.

2. В блоках акрилонитрила СКН-40М возможно образование циклических структур с атомом азота в цикле. тот процесс характеризуется уменьшением содержания звеньев — $\text{C}\equiv\text{N}$, увеличением полосы поглощения в области $1644-1636 \text{ см}^{-1}$ и, по-видимому, влияет на смещение линий ЯМР (рис. 2), а также на термостойкость структурированных СКН-40М (рис. 3) и положение первого экзотермического пика (рис. 4).

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
26 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Angerer, H. Schilling, Colloid. and Polymer Sci., 253, 206, 1975.
2. Н. Грасси, Химия и технология полимеров, 1960, № 7–8, 158; Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971.
3. И. С. Охрименко, Каучук и резина, 1958, № 3, 5.
4. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
5. И. А. Туторский, И. Я. Слоним, Я. Т. Урман, Е. П. Кудрявцева, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 152, 674, 1963.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF BUTADIENE-NITRILE POLYMERS SUBJECTED TO HIGH TEMPERATURES AND PRESSURES

Artemov V. M., Novikov N. A., Khalturina N. M., Serezhnikova E. V.,
Galib-Ogly F. A.

Summary

Chemical transformations in butadiene-nitrile elastomers subjected to high temperatures and pressures (up to 5 kilobars) have been studied by the methods of IR-spectroscopy, wide-line NMR and thermography. It is shown that as a result of such an action the structurization of polymers occurs, during this instant there are chemical transformations in the macromolecules structurized accompanied by the decrease in binary bonds and group $\text{—C}\equiv\text{N}$, as well as the increase in the group $\text{—C}=\text{O}$ content. These transformations result in the decrease of protonic packing density and in the shift of exothermal effect related to the polymer restructurization towards higher temperatures.