

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ цис-ПОЛИБУТАДИЕНА

Большакова С. И., Запорожская Е. А., Кузьминский А. С.

Используемый обычно для изучения кинетики окисления каучуков метод определения поглощения кислорода на окислительной установке с манометрическим измерительным блоком является недостаточно чувствительным и не дает возможности оценить химические изменения, происходящие с каучуком на ранних стадиях окислительных превращений, зачастую определяющих работоспособность изделий на основе каучуков.

Для исследования кинетики процесса окисления каучука впервые был использован дифференциальный автоматический микрокалориметр типа Кальве (марки ДАК-1-1), предназначенный для непосредственной регистрации тепловых эффектов, сопровождающих химические реакции. Была сконструирована стеклянная приставка к прибору, позволяющая проводить испытания образцов каучука как в вакууме, так и в газовой среде, непосредственно в ячейке калориметра. Образец каучука в виде пленки толщиной 100 мкм помещали в стеклянную ячейку, состоящую из трубки диаметром 10 мм, снабженной вакуумным краном. Воздух в ячейку подавался после нагрева образца до заданной температуры в вакууме 1,33 па.

Для анализа химических изменений, происходящих в каучуке при окислении, использовали также динамический масс-спектрометр марки ИПДО-2, снабженный специальной стеклянной приставкой, позволяющей проводить испытания образца в условиях высокого вакуума, и устройством, автоматически регулирующим температуру нагрева образца. Метод позволяет путем анализа газообразных продуктов термического распада окисленного каучука судить о химических изменениях, происходящих в каучуке при окислении.

В качестве объекта исследования использовали каучук цис-1,4-полибутадиен (цис-ПБ), в который не вводился антиоксидант в процессе получения. Каучук тщательно очищали от примесей путем многократного переосаждения из растворов в бензole и вакуумирования. Добавку антиоксиданта фенил-β-нафтиламина (ФНА), химически чистого, вводили в раствор каучука в нужных концентрациях.

Зависимость скорости тепловыделения от времени при термическом окислении каучука описывается кривой с максимумом (рис. 1). При изображении экспериментальных данных в координатах, выражающих кинетику зависимости суммарного тепловыделения к данному моменту времени, получаем S-образные кривые, аналогичные наблюдаемым при оценке количества поглощенного кислорода.

Кинетическая кривая тепловыделения на стадии процесса с возрастающей скоростью на всем протяжении, начиная с нулевого момента времени, описывается выражением $w=w_0e^{\varphi t}$ (1), характерным для автокаталитического развития процесса (рис. 2). Скорость w , по-видимому, соответствует скорости процесса окисления на стадии автокатализа, а коэффициент φ отражает разность скоростей реакций разветвления и обрыва цепи окисления. Энергия активации $E_{акт}$ процесса автокаталитического окисления цис-ПБ составляет $14,2 \pm 0,5$ ккал/моль. Подобные значения $E_{акт}$ были получены ранее при исследовании кинетики поглощения кислорода при окислении бутадиено-вого каучука [1]. Скорость тепловыделения в начальный момент времени окисления w_0 , получаемая при пересечении кинетической кривой с осью ординат, по всей вероятности, отвечает скорости окисления каучука на начальной стадии процесса в отсутствие разветвления. Окисление, развивающееся со скоростью w_0 , имеет $E_{акт}=22,4 \pm 0,5$ ккал/моль.

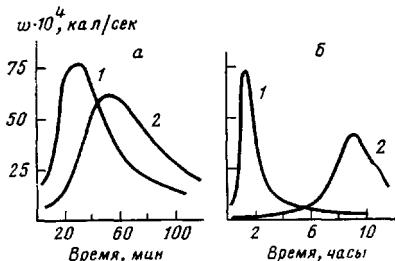


Рис. 1. Изменение скорости тепловыделения в процессе окисления цис-ПБ без добавки (а) и содержащего 0,3 вес.% ФНА (б) при 130° (1) и 110° (2)

стей реакций разветвления и обрыва цепи окисления. Энергия активации $E_{акт}$ процесса автокаталитического окисления цис-ПБ составляет $14,2 \pm 0,5$ ккал/моль. Подобные значения $E_{акт}$ были получены ранее при исследовании кинетики поглощения кислорода при окислении бутадиено-вого каучука [1]. Скорость тепловыделения в начальный момент времени окисления w_0 , получаемая при пересечении кинетической кривой с осью ординат, по всей вероятности, отвечает скорости окисления каучука на начальной стадии процесса в отсутствие разветвления. Окисление, развивающееся со скоростью w_0 , имеет $E_{акт}=22,4 \pm 0,5$ ккал/моль.

Общий вид кинетической кривой тепловыделения при окислении каучука, содержащего добавку ФНА, не меняется. Кинетическая кривая тепловыделения для стадии процесса окисления с возрастающей скоростью, так же как и для неингибиранной системы, описывается уравнением (1) на всем протяжении (рис. 3). Энергия активации процесса для стадии автокаталитического окисления каучука с добавкой 0,3 вес.% ФНА увеличивается до $32 \pm 0,5$ ккал/моль.

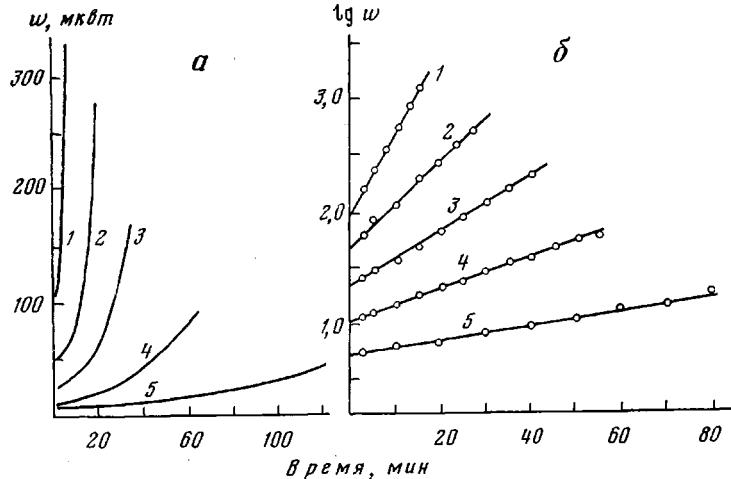


Рис. 2. Кинетика изменения скорости тепловыделения (а) и логарифмические анаморфозы кинетических кривых (б) при окислении цис-ПБ без добавки при 130 (1), 120 (2), 110 (3), 100 (4) и 90° (5)

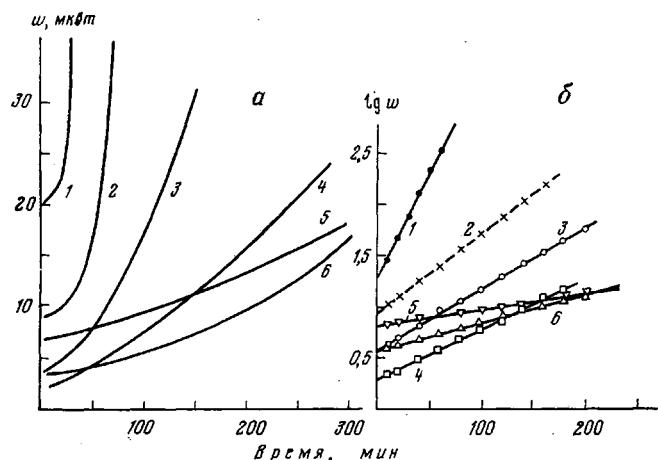


Рис. 3. Кинетика изменения скорости тепловыделения (а) и логарифмические анаморфозы кинетических кривых (б) при окислении цис-ПБ с 0,3 вес.% ФНА при 130 (1), 120 (2), 110° (3) и цис-ПБ, содержащего ФНА в концентрациях 0,5 (4), 0,7 (5); 1,0 вес.% (6) при 130°

Процесс тепловыделения на начальной стадии окисления, развивающийся со скоростью w_0 , зависит как от температуры, так и от концентрации добавки ФНА (рис. 2). Энергия активации этого процесса имеет ту же величину, что и при неингибиированном окислении каучука.

Величина коэффициента ϕ в уравнении (1) уменьшается в 10 раз при изменении концентрации добавки от 0,3 до 1 вес.% и в 40 раз при введении в каучук добавки ФНА в концентрации 1 вес.% Зависимость коэф-

фициента ϕ от концентрации ФНА описывается прямой линией в полулогарифмических координатах в интервале концентраций от 0,3 до 1 вес. %.

Скорость тепловыделения на стадии замедления химических превращений удовлетворительно описывается уравнением реакции второго порядка. Константа скорости процесса тепловыделения зависит от добавки ФНА; эта величина снижается в 1,5 раза при исходной концентрации добавки в каучуке 1 вес. %.

При изучении методом масс-спектрометрии температурной зависимости химических изменений при окислении *цис*-ПБ, содержащего 3 вес. % ФНА, наблюдали монотонное смещение начала газовыделения при тер-

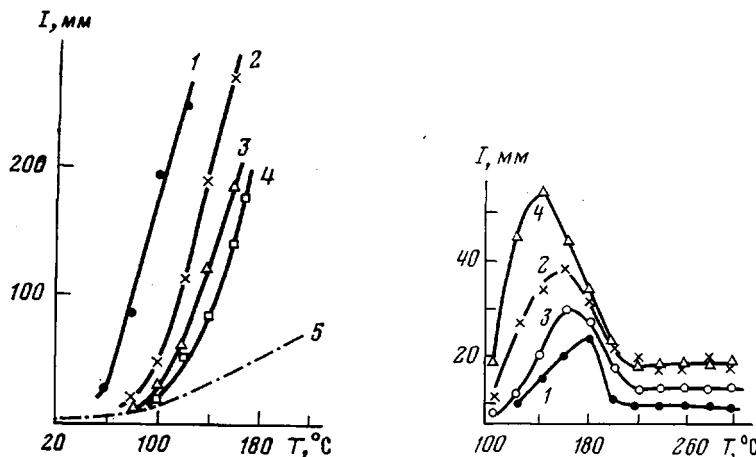


Рис. 4

Рис. 4. Изменение интенсивности молекулярного продукта с m/e 44, образующегося при термодеструкции *цис*-ПБ окисленного при 90 (1), 110 (2), 120 (3) и 130° (4) и неокисленного (5)

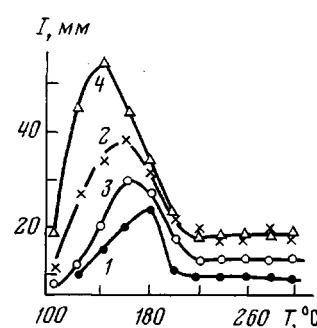


Рис. 5

Рис. 5. Изменение интенсивности молекулярного продукта с m/e 45, образующегося при термодеструкции *цис*-ПБ неокисленного (1) и окисленного при 120° в течение 0,5 (2), 1 (3) и 2 час. (4)

модеструкции образца каучука в ячейке прибора в сторону более высоких температур по мере увеличения температуры предварительного окисления каучука (рис. 4). В то же время как в исходном каучуке, не подвергавшемся окислению, интенсивность газовыделения незначительна до температур порядка 200°, в окисленном каучуке в этом температурном интервале наблюдали выделение летучих продуктов с массовыми числами 44, 28, 18. Как следует из анализа данных, полученных при изучении модельных соединений, представляющих собой высокомолекулярные продукты с заданным содержанием характерных для окисленных каучуков кислородных групп, ионизованные осколки с массовыми числами 44, 28 и 18, по-видимому, не являются кислородсодержащими, а относятся к углеводородным. Характеристическими массами, прямо свидетельствующими о наличии ионизованных продуктов распада кислородсодержащих фрагментов, являются массы с m/e 29, 31; 45, 46; 59. Продукты распада, имеющие такие массовые числа, не были обнаружены на ранних стадиях окислительных превращений из-за недостаточной чувствительности метода, но наблюдались при глубоких степенях окисления.

На стадии автокатализа (окисление *цис*-ПБ при 120° в течение 0,5–2 час.) возрастает концентрация кислородсодержащих продуктов термического распада (массы 29, 45, 46) с увеличением времени предварительного окисления каучука (рис. 5); наблюдается сложная зависимость кинетики

газовыделения от времени окисления. В начальный период окисления (при времени окисления 0,5 часа) значительно увеличивается концентрация ионизованных осколков, превышающая концентрацию осколков, образующихся при более продолжительном окислении. Далее по мере окисления монотонно возрастает эффективность процесса термодеструкции. При увеличении времени окисления также постепенно смещаются максимумы обнаруженных масс в сторону меньших температур. Наибольшее увеличение концентрации ионизованных осколков и смещение положения максимумов наблюдается при наибольшем исследованном времени окисления (2 часа).

Обнаруженный характер кинетики термодеструкции окисленного каучука, по-видимому, связан с конкуренцией двух процессов, развивающихся при окислении каучуков: увеличением дефектов структуры какими являются кислородные группы, отрицательно сказывающиеся на термостойкости каучука, и образованием сопряженных двойных связей и циклических структур, препятствующих термодеструкции.

Как следует из анализа полученных данных, применение микрокалориметра и масс-спектрометра для изучения кинетики химических реакций, развивающихся в цис-ПБ при термическом окислении, позволило установить кинетические характеристики термоокислительного процесса. Исследование тепловых эффектов, сопровождающих химические реакции, особенно перспективно для изучения кинетики окисления каучуков на ранних стадиях химических превращений в силу высокой чувствительности метода.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
7 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, В кн. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 272.

УДК 541.64:539.199:536.7:532.77

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ СИСТЕМЫ

Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Бубнова Л. П.

Исследование релаксации дипольной поляризации ниже температуры расслаивания раствора T_p установило наличие двух процессов молекуллярной подвижности, которые были отнесены к движению структурных единиц в различных фазах раствора [1]. Более детальный анализ этого явления может быть проведен с учетом диаграмм фазового состояния системы. В связи с этим в данной работе было проведено исследование релаксации дипольной поляризации и фазовой диаграммы растворов ПММА с молекуллярной массой $9,2 \cdot 10^4$ в изопропилбензоле (ИПБ). Весовая концентрация растворов W_2 изменялась от 2 до 31 %. Измерение параметров релаксации дипольной поляризации (диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'') проводили в диапазоне частот $10^3 - 10^7$ Гц. Методика диэлектрических измерений в данном интервале частот описана в работе [2]. Фазовую диаграмму определяли по точкам помутнения раствора.

Для установления общих закономерностей диэлектрического поведения растворов полимеров в области расслаивания в работе были использованы