

УДК 541.64:543.422.4

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ¹**

Иван Г., Джурджинка М.

Изучено старение некоторых сополимеров бутадиена со стиролом и α -метилстиролом методом ИК-спектроскопии. Действие воздуха при повышенной температуре ведет к образованию кислородсодержащих группировок. Изучено изменение концентрации этих группировок при различных температурах, что позволило оценить влияние микроструктуры полимера на кинетику старения, а также рассчитать энергию активации процессов термоокисления.

Известно, какое существенное влияние оказывает структура полимера на комплекс реакций, ведущих к явлениям старения [1]. Так, Гоффман [2] указывал, что при старении полизопрена преобладают реакции деструкции, в то время как у полимеров и сополимеров бутадиена реакции деструкции сопровождаются реакциями спшивания.

В работах по изучению реакций старения на примере 5-фенил-3-пентена, взятом в качестве модели стирольных бутадиен сополимеров, Митчел и Шелтон [3] указали на существование двух типов реакций разрушения, которые инициируются на α -метиленовой группировке и по двойной связи.

Изучая кинетику окислительного старения бутадиен-стирольного каучука, Кортил-Лако [4, 5] показала, что начальной точкой воздействия является двойная связь бутадиенового фрагмента.

Уменьшение степени непасыщенности полимера сопровождается появлением окисленных продуктов, которые были исследованы методом ИК-спектроскопии в работах [3, 6–10].

В настоящей работе рассмотрено поведение бутадиен-стирольных сополимеров различной микроструктуры при термоокислительном старении.

Характеристики бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных материалов представлены в табл. 1. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Перкин-Эльмер 577». Время старения составляло 0–72 ч, температуру изменяли в пределах 75–130°.

Изменения, происходящие в структуре полимера в результате термоокислительного старения, исследовали количественно методом Кесслера [12].

На рис. 1 представлены спектры исходного и окисленного бутадиен- α -метилстирольного каучука (сополимер I). Для сопоставления полученных результатов все образцы были условно разделены на две группы: сополимеры со средним содержанием стирола и сополимеры с повышенным содержанием стирола.

Изменение содержания групп C=O, образованных во время термоокислительного старения, представлено на рис. 2. Сополимеры со средним содержанием стирола характеризуются коротким периодом индукции; образование и дальнейшее увеличение содержания групп C=O происходит в

¹ Работа была представлена на II микросимпозиуме по макромолекулам, Яссы, 1977.

первые 60—90 мин старения. Исключение составляет сополимер, который характеризуется большим периодом индукции и конечное содержание групп С=О в котором намного меньше, чем у остальных сополимеров. Другие сополимеры в конце периода старения имеют близкое по величине содержание карбонильных групп. Особое поведение сополимера IV может быть связано с наличием в его составе звеньев дивинилбензола.

В случае сополимеров с повышенным содержанием стирола отмечается различное поведение сополимеров. Полимер VII характеризуется быстрым

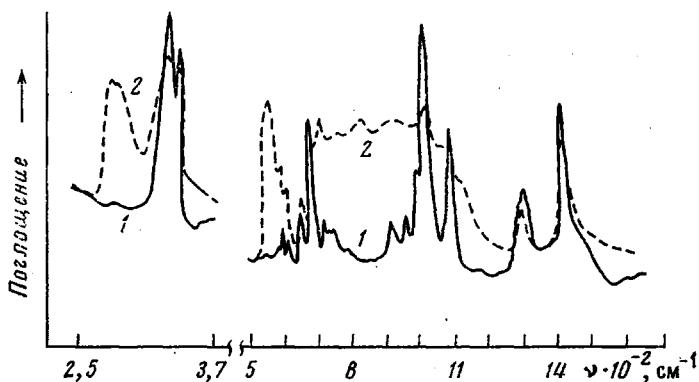


Рис. 1. Спектр сополимера I в начале эксперимента (1) и после 72 ч старения при 100° (2)

увеличением числа групп С=О, после чего их содержание остается почти постоянным. Сополимер из латекса (образец VI) не имеет периода индукции, а количество групп С=О монотонно возрастает в течение всего периода старения. Сополимер VIII (который имеет самое большое содержание стирола из всех взятых для изучения сополимеров) характеризуется большим периодом индукции, после чего содержание групп С=О увеличива-

Таблица 1

Характеристика изученных бутадиен-стирольных сополимеров *

Сополимер	Состав сополимеров		
	1,4-транс, %	винильные группы, %	содержание стирола, %
I — каром 1500 (ПХК Борзешть, СРР)	65,3	12,1	22,7
II — солпрен 1204 (статический сополимер) (Филлипс, Петролеум Ко, США)	40,7	26,1	33,2
III — солпрен 1205 (блок-сополимер) (Филлипс, Петролеум Ко, США)	56,5	9,6	33,9
IV — буна SB-109B (ВЕБ Буна Верке, ГДР)	59,2	13,7	27,1
V — СКМС-30 (СССР)	58,2	14,1	27,7
VI — латекс FRS-2000 (Файрстоун С. А., Франция)	44,0	9,6	46,2
VII — солпрен 410 (блок-сополимер) (Филлипс, Петролеум Ко, США)	37,9	7,0	55,0
VIII — дуранит 15S (Буна Верке Хюлс. А. Г., ФРГ)	11,7	3,0	85,3

* Количественный анализ изомеров проводили по способу, описанному в работе [11].

вается так, что в конце периода старения наблюдается минимальный уровень концентрации группы С=О по сравнению с другими сополимерами этой группы.

В течение процесса окисления наряду с полосой 1720 см^{-1} , принадлежащей группировке С=О, появляются другие полосы меньшей интенсив-

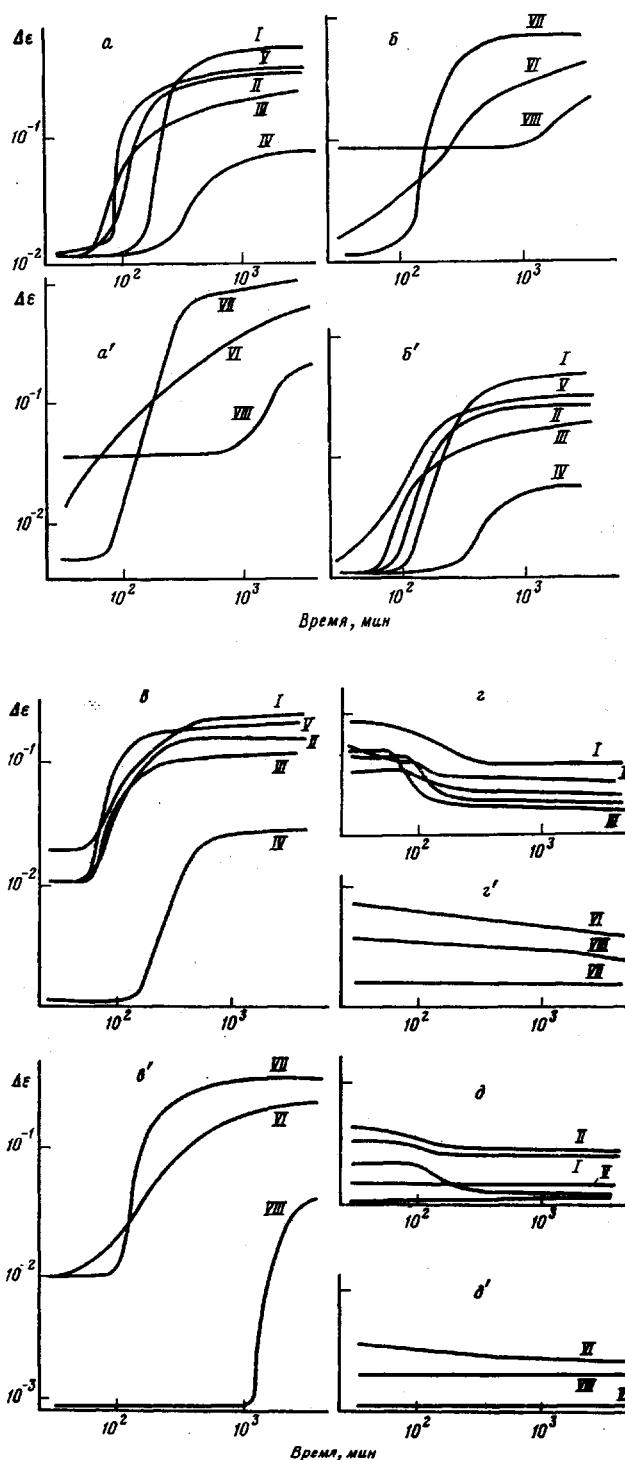


Рис. 2. Изменение экстинкции полос поглощения, относящихся к нижеуказанным группам в процессе старения сополимеров: а, а' – группы $C=O$; б, б' – группы $C-O$; в, в' – OH - или $(OONH)$ -группы; г, г' – двойные связи (*транс*), д, д' – винильные группы. Номера у кривых соответствуют образцам сополимеров в табл. 1

ности в области 1660—1820 см⁻¹ (альдегиды, кислоты, ангидриды) [13].

На рис. 2, б представлено изменение интенсивности полосы валентных колебаний группировки C=O (1180 см⁻¹), входящей в состав органических кислот.

Изменения спектров в области 3500—3300 см⁻¹ приписываются наличию гидроксильных групп, которые образуются в процессе окислительного старения [3, 7]. В начале старения имеется полоса поглощения в области 3400 см⁻¹, которая может быть отнесена к группам связанных OH или к

Таблица 2
Энергия активации для термоокислительных процессов старения,
ккал·моль⁻¹

Сополи- мер	Рост концентрации групп			Спад концентрации групп	
	C=O	C—O	OH	1,4-транс- звенья	виниловые звенья
I	25,0	14,7	13,8	8,2	18,8
II	23,6	16,1	18,4	12,4	22,6
III	15,2	12,2	23,0	10,8	15,8
IV	12,3	6,5	11,3	7,6	20,9
V	22,3	3,8	12,1	26,0	22,0
VI	23,0	3,5	28,8	19,4	14,5
VII	13,8	4,8	8,5	11,1	37,0
VIII	28,5	10,3	13,3	24,2	11,2

* VI — FRS-2000.

группам OH [13]; в процессе старения интенсивность этой полосы растет и максимум ее смещается к 3500 см⁻¹, что может соответствовать переходу групп OH в свободные группы OH (рис. 2, в, в').

К группе сополимеров со средним содержанием стирола (или α -метилстирола) относятся полимеры II, III и V. Эти полимеры характеризуются тем, что спустя 3 ч после начала старения содержание OH-групп стабилизируется и остается постоянным до конца эксперимента.

Сополимер IV имеет период индукции, равный 3 ч, затем в течение 10 ч идет увеличение содержания групп OH (или OH), после чего оно остается постоянным. Приблизительно таким же образом происходит образование групп OH и в случае сополимера I.

В случае сополимеров с высоким содержанием стирола отмечается то же изменение в содержании групп OH(OH), как и у других кислородсодержащих групп. Следует только отметить, что образование групп OH (или OH) в продукте полимера VIII происходит за значительно более короткий период времени, чем у других сополимеров, а содержание гидроксильных групп выше, чем групп C=O и C—O. Как видно из рис. 2, г, г' и д, д', изменение двойных связей наблюдается только при 130°.

В сополимерах с высоким содержанием стирола не наблюдается изменений в полосах поглощения, принадлежащих транс-изомерам и виниловым группам даже при продолжительном процессе старения.

В случае сополимеров со средним содержанием стирола, как, например, в образцах I и III, не наблюдается периодов индукции в отличие от сополимеров II, IV и V. Для сополимеров II и V после периода индукции содержание транс-связей быстро падает и устанавливается на уровне, который остается неизменным до конца старения. Что касается виниловых группировок, то, как видно из рис. 2, д, д', только для сополимера IV наблюдается изменение концентраций этих групп в процессе старения.

В подобных условиях выдержки на воздухе и соответствующих температурах были испытаны сополимеры стирола и α -метилстирола; до температуры 130° не было замечено изменений в их спектрах.

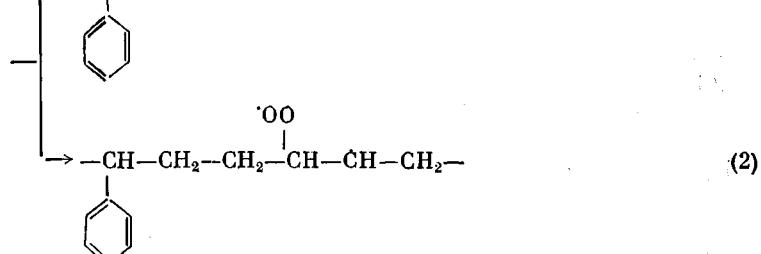
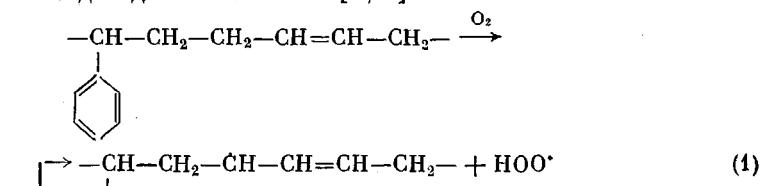
Используя результаты, полученные при различных температурах, были вычислены энергии активации протекающих процессов. Считая, что термо-

окислительные реакции подчиняются уравнениям первого порядка, были рассчитаны значения энергии активации, представленные в табл. 2 [14].

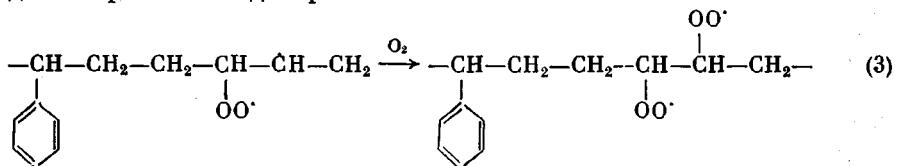
Вычисленные энергии активации реакции образования групп CO и OH имеют достаточно близкие значения и такой же порядок величин, что и для сополимеров типа СКС и их резин, как это найдено в работах [4, 5, 15].

Ниже рассмотрены схемы реакций термоокислительного старения эластомеров, которые подобны общим схемам автоокисления углеводородов [16, 17].

Радикалы R[·] и ROO[·] образуются как в результате воздействия кислорода на цепь полимера, которое может иметь место как для α -метиленовых групп [18–20], так и для двойных связей [4, 5]



Реакция радикала перекиси углеводородов может быть активирована термически и, как следствие, концентрация радикалов ROO[·] превосходит концентрацию радикалов R[·]. В нашем случае можно предположить, что первый образующийся радикал является радикалом реакции (2), после которой следует присоединение одной молекулы кислорода в β -положении, что ведет к образованию диперекиси

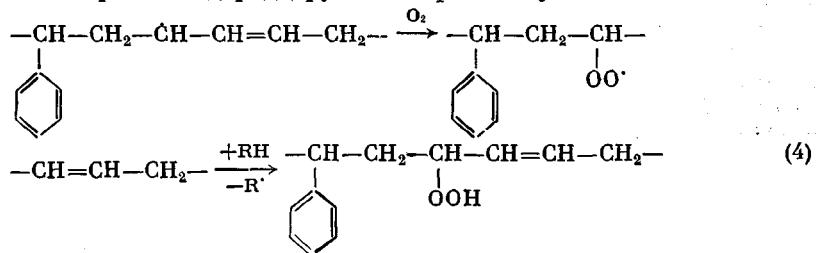


Продукт реакции (3) очень реакционноспособен, и вполне возможно, что он инициирует ряд реакций циклизации и распада [21].

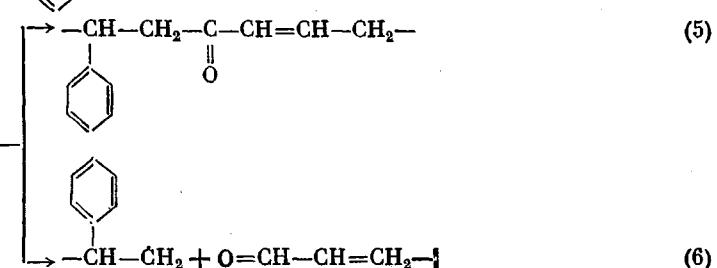
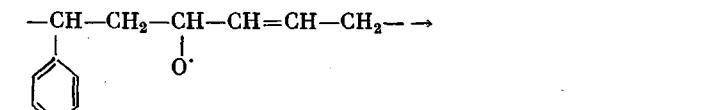
Из рассмотренных схем видно, что основным фрагментом, участвующим в реакциях распада, является только бутадиеновая составляющая сополимера.

Наличие полос поглощения в области 1600–1900, 1100–1200 и 3300–3500 cm^{-1} и приписываемых существованию кислородсодержащих продуктов еще раз подтверждает рассмотренный механизм реакции.

Возможно также, что макрорадикал реакции (1) реагирует с кислородом, а далее «забирает» водород другой макромолекулы согласно схемам



Далее за счет разрыва связи О—О и реакций, которые сопровождаются или не сопровождаются расщеплением полимерных цепей, образуются карбонильные группировки, которые при последовательном окислении могут переходить в кислотные или в сложноэфирные группы, как показали Митчел и Шельтон [3]



Наличие в области $1600-1900 \text{ см}^{-1}$ полосы небольшой интенсивности (1720 см^{-1}) дает основание приписать ее появление наличию карбонильных и карбоксильных группировок.

Тот факт, что двойные связи остаются без изменения до температуры 130° , может служить доказательством того, что первой стадией термоокислительной деструкции является реакция, протекающая с участием α -метиленовой группы. Тот же факт может служить доказательством того, что реакция структурирования осуществляется за счет рекомбинации макрорадикалов без заметного участия двойных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. B. Нейман*, Успехи химии, 33, 28, 1964.
2. *W. Hofmann*, Rev. gén. caout. plast., 45, 73, 197, 1968.
3. *G. R. Mitchel, J. R. Shelton*, Rubber Chem. and Technol., 26, 528, 1953.
4. *J. Cortyl-Lacau*, Rev. gén. caoutchouc, 30, 819, 1953.
5. *J. Cortyl-Lacau*, Rev. gén. caoutchouc, 31, 473, 1954.
6. *J. E. Field, D. E. Wood, S. D. Gehman*, Rubber Chem. and Technol., 28, 770, 1955.
7. *G. J. van Amerongen*, Rubber Chem. and Technol., 29, 857, 1956.
8. *E. M. Bevilacqua, W. J. Wenisch*, Rubber Chem. and Technol., 38, 647, 1955.
9. *M. L. Studebaker*, Rubber Chem. and Technol., 45, 450, 1972.
10. *В. Г. Ребизова, Н. Н. Борисова, А. С. Косенкова*, Каучук и резина, 31, 26, 1972.
11. *W. Kimmer, E. O. Schmalz*, Kautschuk und Gummi, 16, 606, 1963.
12. *I. Kössler*, Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der chemischen Analyse, Akademische Verlag, Leipzig, 1961.
13. *J. Mitchell, L. R. Perkins*, Appl. Polymer Symposia, 1967, № 4, 167.
14. *D. W. van Krevelen*, Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1972, p. 351.
15. *D. Reichenbach, W. Scheele*, Kautschuk und Gummi, 23, 141, 1970.
16. *D. Barnard, L. Bateman, J. I. Gunneen, J. F. Smith*, Chapter 17 Oxidation of Olefins and Sulfides in «Chemistry and Physics of Rubber — Like Substances», by L. Bateman (Editor), MacLaren, London, 1963, p. 593.
17. *H. M. Эмануэль*, Успехи химии, 48, 2113, 1979.
18. *K. Pfeiffer, H. J. Lorkowski, A. Rieche*, Plaste und Kautschuk, 22, 438, 1975.
19. *J. L. Bolland, G. Gee*, Rubber Chem. and Technol., 20, 609, 1947.
20. *J. R. Shelton*, Rubber Chem. and Technol., 30, 1251, 1957.
21. *G. Ivan, M. Giurginca*, Сообщение к Третьему симпозиуму на тему «Научные исследования в помощь производству», Плоешть/Бразь, 1977.

Научно-исследовательский институт
по переработке каучука и пластмасс,
Бухарест

Поступила в редакцию
13.VIII.1979

STUDY OF THE THERMOOXIDATIVE AGEING OF SOME
BUTADIENE-STYRENE COPOLYMERS BY IR-SPECTROSCOPY
METHOD

Ivan G., Gurdginka M.

Summary

The ageing of some copolymers of butadiene with styrene and α -methylstyrene has been studied by IR-spectroscopy method. The action of air at elevated temperature leads to the formation of oxygen-containing fragments. As a result of the study of the change of these fragments concentration at various temperatures the influence of polymer microstructure on the kinetics of ageing is evaluated and the activation energy of thermooxidation processes is calculated.
