

УДК 541(64+127):542.943

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ТЕРМООКИСЛЕНИЯ И РАЗЛИЧНЫХ ПУТЕЙ РАСХОДОВАНИЯ
АМИННЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ПРИ СТАРЕНИИ СЕРНЫХ
ВУЛКАНИЗАТОВ СКИ-3 В ТОКЕ ВОЗДУХА**

Кавун С. М., Токарева М. Ю., Пантелейеева Н. Л., Матюхина Г. И.

Изучена кинетика расхода антиоксидантов, производных N,N' -*n*-фенилендиамина, с различной летучестью при старении ненаполненных и углероднаполненных резин из СКИ-3 в токе воздуха и инертного газа. Методом химической релаксации напряжений измерены скорости деструкции резин в этих условиях и на волюметрической установке изучена кинетика поглощения кислорода. На основании кинетической обработки полученных данных выявлен вклад испарения и химического расхода антиоксидантов, рассчитана вероятность зарождения цепей при распаде серных сшивок и среднее число кинетических цепей, обрываемых одной молекулой антиоксиданта.

Оценка вклада химических реакций и «физических» потерь в общий расход антиоксидантов (АО) при старении технических резин необходима как для расчета кинетических параметров в исследованиях механизма процесса, так и для решения прикладных задач, связанных с поиском высокоэффективных АО с минимальной летучестью, вымываемостью и т. п. [1, 2]. В данной работе на примере широко применяемых в технических резинах АО — производных *n*-фенилендиамина (**ПФДА**) рассмотрена возможность оценки вкладов их химического расхода и летучести, а также рассчитаны вероятности инициирования термоокисления ненаполненных и углероднаполненных резин из СКИ при термическом распаде серных сшивок.

Ненаполненные и наполненные техуглеродом ПМ-100 вулканизаты СКИ-3 получали из смесей, изготовленных в лабораторном резиносмесителе. Режим смешения подбирали таким образом, чтобы, как следует из данных работы [3], обеспечить близкое ММР полимера в смесях. Смеси включали на 100 вес. ч. каучука: серы — 2, *N*-циклогексил-2-бензтиазола (сульфенамида Ц — ускорителя вулканизации) — 0,8, окиси цинка — 5, стеариновой кислоты — 1 и ПМ-100—50 вес. ч. В качестве АО использовали следующие производные ПФДА: *N*-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамин (**ДФП**), *N*,*N*'-диметилбутил-*N'*-фениленилендиамин (**ДМБ**), *N,N'*-ди(1,4-диметилцентил)-*n*-фенилендиамин (**ДМЦ**), которые вводили в ненаполненные смеси в количестве 1,3 вес. %, а в наполненные — 2,5 вес. %. Количество АО в наполненных смесях брали увеличенным в связи с адсорбцией их заметной доли на поверхности наполнителя [4]. В контрольных опытах содержание определяемых ДФП и ДМБ в наполненных вулканизатах было взято равным их содержанию в ненаполненных образцах. Использовали технические АО отечественного производства (Диафен ФП) либо фирмы «Монсанто Кемики».

Вулканизацию пластин толщиной 300—400 и 1000 мкм проводили в электропрессе при 416 К в течение 40 мин. По данным работы [5], изучаемые резины содержат до 80% полисульфидных сшивок, остальные моно- и дисульфидные сшивки. Из определений структурных параметров сеток полученных вулканизатов с помощью зольгель-анализа [6] (табл. 1) следует, что по концентрации активных цепей M_{ca}^{-1} они близки. Опыты по химической релаксации напряжений проводили на приборе, аналогичном описанному в работе [7], при постоянном удлинении образцов 50%.

Изучение расхода АО при термоокислении в токе воздуха и за счет только летучести (в токе гелия) проводили, как описано ранее [4]. Расход АО определяли методом ГЖХ [8] с точностью 5—8 отн. %. Скорость поглощения кислорода вулканизатами W_{O_2} определяли при 403 К в токе воздуха на установке, описанной в работе [9]. Использованные в этих опытах образцы без АО имели толщину 400 ± 50 мкм, а с АО — 1000 мкм, что соответствовало кинетическому режиму окисления. Образцы без АО получали, подвергая вулканизаты экстракции горячим ацетоном в течение 30 ч.

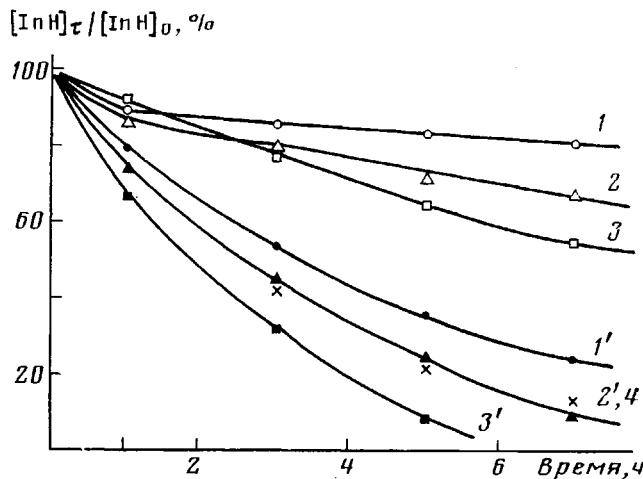


Рис. 1. Кинетика относительного изменения исходной концентрации АО ($[InH]_t / [InH]_0$, %) в ненаполненных резинах СКИ-3 (1–3, 1'–3') и наполненных техуглеродом ПМ-100 (50 вес. ч.) (4) при старении СКИ-3 в токе гелия (1–3) и воздуха (1'–3', 4); 1, 1' – ДМБ; 2, 2', 4 – ДФП; 3, 3' – ДМП. $[InH]_0$ эквимольна 1,4 вес.% ДФП

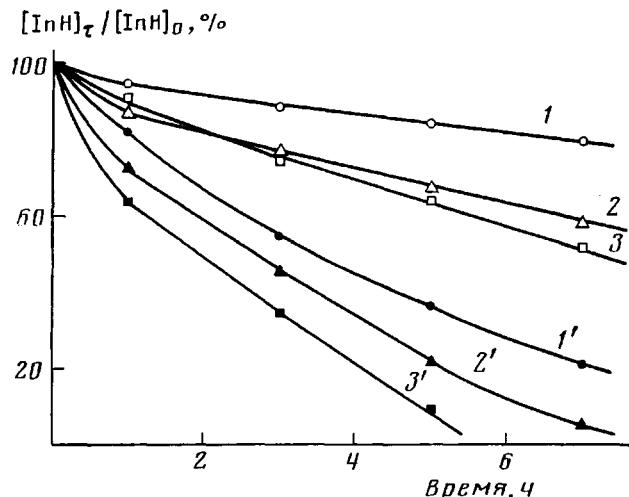


Рис. 2. Кинетика относительного изменения исходной концентрации АО в наполненных техуглеродом ПМ-100 (50 вес. ч.) серных вулканизатах СКИ-3 в токе гелия (1–3) и воздуха (1'–3') при 403 К и скорости тока газов 60 мл/мин: 1, 1' – ДМБ; 2, 2' – ДФП; 3, 3' – ДМП. $[InH]_0$ эквимольна 2,5 вес.% ДФП

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые расхода АО в ненаполненных и наполненных вулканизатах в токе воздуха и гелия (60 мл/мин), а на рис. 3 – разностные кривые, характеризующие кинетику чисто химического расхода АО на примере ненаполненных вулканизатов. В случае наполненных систем кривые аналогичны. В табл. 2 представлены значения констант скорости расхода АО первого порядка в различных средах – k_b , k_d . Отметим, что зависимости $\lg [InH]_t / [InH]_0$ – время для опытов в токе воздуха не спрямлялись начиная с 4–5 ч, поэтому эффективные k_b определяли по начальным участкам этих зависимостей.

Как видно из рис. 3, химический расход ДФП и ДМБ протекает с одинаковой скоростью, несколько меньшей, чем расход ДМП. Следует предположить, что эти АО расходуются главным образом при обрыве кинетических цепей. В случае более реакционноспособного ДМП возможны дополнительные пути расхода (например, прямое окисление кислородом).

Таблица 1

Структурные параметры * ненаполненных и наполненных 50 вес. ч.
техуглерода ПМ-100 вулканизатов

Вулканизат	$M_{ca}^{-1} \cdot 10^2$	$M_n^{-1} \cdot 10^2$	V_a	Степень сшивания
	МОЛ/Л			
Ненаполненный	14,2	1,1	0,92	13,9
Наполненный	13,5	1,2	0,91	12,0

* M_{ca}^{-1} — количество эластически активных цепей; M_n^{-1} — количество сшитых в сетку макромолекул; V_a — доля эластически активных цепей.

Таблица 2

Значения констант скорости первого порядка расхода АО (мин⁻¹) в резинах
в токе гелия k_L и воздуха k_B при скорости потока 60 мл/мин и 403 К

АО	$k_L \cdot 10^3$	$k_B \cdot 10^3$	$k_L \cdot 10^3$	$k_B \cdot 10^3$
	ненаполненные вулканизаты	наполненные вулканизаты		
ДФП	1,1	4,5	0,72	4,3
ДМБ	0,48	3,45	0,31	3,4
ДМП	1,5	6,6	1,4	6,1

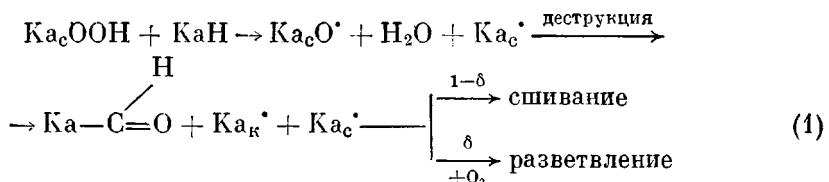
реакции с полисульфидными сшивками и т. п.). Согласно данным работы [10], при 400 К расход ДФП и ДМБ за счет прямого окисления O_2 воздуха несуществен.

Значения k_L расхода АО за счет испарения, как видно из табл. 2, при введении в вулканизаты техуглерода несколько снижаются, хотя их отношения для образцов с различными АО практически не меняются. Снижение k_L обусловлено, по-видимому, уменьшением для наполненных резин коэффициентов Генри.

При использованных в опытах толщине образцов $l=1000$ мкм, скорости потока газа, объеме ячейки ~ 130 мл и температуре испарения АО процесс не являлся диффузионно-контролируемым, о чем свидетельствует соотставление среднего времени диффузии ($\tau_d = l^2 / 8 \cdot D \approx 10-12$ мин) и среднего времени испарения ($\tau_i = k_L^{-1} \approx 1000$ мин) этих АО из резины. Необходимые для таких оценок значения коэффициентов диффузии D при 403 К были определены из достаточно точных полуэмпирических соотношений, предложенных автором работы [11], и составили $1,69$ и $1,40 \cdot 10^{-6}$ см²/с для ДФП и ДМБ соответственно.

Анализ табл. 2 показывает, что в токе воздуха значения k_B на начальных участках кинетических кривых для ДФП и ДМБ очень близки, несмотря на существенные различия в летучести последних. Это обусловлено, очевидно, тем, что основная доля расхода АО (60–80%) связана с участием их в обрыве кинетических цепей.

Из полученных данных можно извлечь информацию о некоторых кинетических параметрах процесса, если учесть, что термоокисление резин с полисульфидными связями инициируется термическим распадом последних [12, 13] со скоростью $w_t = 2\alpha k_0 [v_s]$, где α — вероятность зарождения цепей и $[v_s]$ — концентрация сшивок. Поскольку вероятность вырожденного разветвления δ при распаде «срединных» гидропероксидов полизопрена (Ka_cOOH), связанных с эластически активными межузловыми цепями



(K_{a_c} и K_{a_k} – соответственно срединный и концевой макрорадикалы) очень низка ($\delta \leq 0,025$ [14]), скорость расхода АО, т. е. обрыва цепей в исследуемой системе, должна быть равна w_i/f , где f – стехиометрия обрыва цепей на АО (для производных ПФДА $f \geq 2$ [15]).

Учитывая это, можно записать следующее дифференциальное уравнение для расхода АО за счет испарения и в реакциях обрыва цепей:

$$d[\ln H]_t/d\tau = k_a [\ln H]_t + 2\alpha k_0 [v_s]_t / f, \quad (2)$$

где индексы t относятся к значениям концентраций к моменту τ от начала опыта. Значения k_0 , согласно [13], могут быть ориентировочно определены из кинетики химической релаксации напряжений вулканизатов в инертной среде (вакууме), при этом получаемая $k_{\text{вак}} \approx 2k_0$, поскольку распад сшивки «освобождает» две эластически активных цепи. Поскольку $\Delta [\ln H]_t = 2\alpha \Delta [v_s]_t / f$, изменение $[v_s]_t$ можно выразить через $[\ln H]_t$,

$$[v_s]_t = [\ln H]_0 (B - 2\alpha/f) + f[\ln H]_t / 2\alpha, \quad (3)$$

где $B = [v_s]_0 / [\ln H]_0$. После подстановки уравнения (3) в (2), разделения переменных, интегрирования и потенцирования получили следующее уравнение, в котором члены, содержащие α , перенесены вправо:

$$\begin{aligned} (k_a + k_0)[\ln H]_t / [\ln H]_0 - k_a \exp(-k_a + k_0)\tau &= \\ = k_0 - 2\alpha k_0 B (1 - \exp(-k_a + k_0)\tau) / f & \end{aligned} \quad (4)$$

В уравнении (4) левая часть y и множитель $(1 - \exp(-k_a + k_0)\tau) = x$ в правой части могут быть вычислены для каждого момента времени из экспериментальных данных, а отношение α/f может быть найдено из графика зависимости $y = k_0 - (2\alpha k_0 B/f)x$, приведенного на рис. 4. Линеаризация экспериментальных данных на этом рисунке осуществлялась путем подбора значений k_0 . Полученные таким образом k_0 были выше экспериментально определенных $0,5k_{\text{вак}}$ (табл. 3). Причины более низких значений $0,5k_{\text{вак}}$ по сравнению с k_0 связаны, по-видимому, с тем, что распад полисульфидных сшивок в вулканизатах полизопрена сопровождается вторичным сшиванием, протекающим со скоростью, превышающей скорость первичной деструкции.

Полученные из наклона прямых на рис. 4 отношения α/f для ДФП и ДМБ близки и равны соответственно 0,63 и 0,60. По физическому смыслу $\alpha \leq 1$, и, следовательно, f в изучаемых системах $\leq 1,6$. Поскольку $f = 1,6$ – достаточно разумное значение, можно прийти к выводу, что вероятность зарождения цепей при инициировании близка к единице.

У наполненных вулканизатов с $B = 0,4$ значения α/f составили 1,1 и 1,6 для ДФП и ДМБ соответственно, тогда как у контрольного, содержащего

Таблица 3

Кинетические параметры термической и термоокислительной деструкции серных вулканизатов СКИ-3 при 403 К

Образец вулканизата	$k_{\text{вак}} \cdot 10^3 *$	$k_B^{\text{ХР}} \cdot 10^3 *$	v_D^{**}	$w_i \cdot 10^4 ***$	$W_{O_2} \cdot 10^4$	$v_D = \frac{W_{O_2}}{w_i}$
	мин ⁻¹	мин ⁻¹		моль/л·мин		
Ненаполненный без АО	1,9	29,0	14,1	2,8	3,8	13,6
Ненаполненный с 1,3% ДМБ	2,4	7,2	2,0	2,8	1,7	6,1
Наполненный 50 вес. ч. ПМ-100 без АО	1,8	30,0	12,3	3,1	4,6	14,8
Наполненный 50 вес. ч. ПМ-100 с 1,5% ДМБ	2,1	8,5	2,0	3,1	1,6	5,2

* Точность измерения констант скорости химической релаксации напряжений на воздухе ± 10 , в вакууме $\pm (15-20)\%$.

** v_D рассчитывали из формулы (6), принимая величину k_0 уточненной согласно линеаризованной зависимости (4) на рис. 4 методом последовательных приближений.

*** $w_i = 2\alpha k_0 [v_s]$ рассчитывали, принимая уточненное из формулы (4) и рис. 4 значение k_0 и $\alpha = 1$.

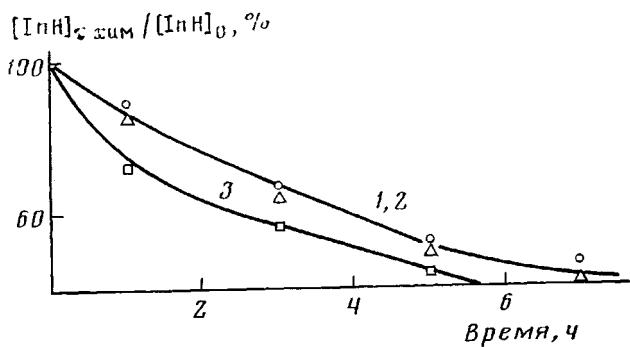


Рис. 3. Кинетика химического расхода АО в токе воздуха (60 мл/мин) при 403 К в ненаполненных вулканизатах: 1 – ДМБ, 2 – ДФП, 3 – ДМП

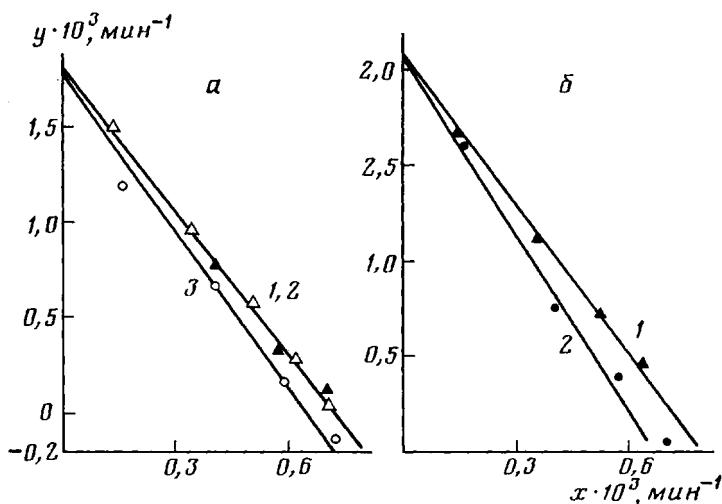


Рис. 4. Анаморфоз кинетических кривых рис. 1 и 2 в координатах уравнения (4): а – ненаполненные вулканизаты, содержащие ДФП (1, 3), и наполненный, содержащий ДМБ (2); б – наполненные вулканизаты, содержащие ДФП (1) и ДМБ (2)

одинаковое с ненаполненным количеством ДМП ($B=1,15$), значение α/f получилось тем же, т. е. $\sim 0,6$. Таким образом, введение наполнителей заметно не сказывается на кинетических параметрах зарождения и обрыва цепей при термоокислении вулканизатов с серными сшивками. Увеличение отношения α/f с ростом $[InH]_0$ обусловлено, по-видимому, появлением дополнительных путей расхода АО за счет реакций с серными сшивками либо с образующимися при окислении гидропероксидами. Для проверки этих предположений необходимы, однако, дополнительные данные.

Проведенный анализ не касался судьбы образующихся при обрыве цепей полимерных гидропероксидов. В том случае, если длина кинетических цепей $v_n \sim 1$, скорость их образования w_{np} должна быть близка к w_s . При $T > 380$ К гидропероксиды полизопрена неустойчивы и являются центрами окислительной деструкции (1) [9, 14]. Общая скорость деструкции w_d , складывающаяся из скоростей распада цепей w_s и узлов ($w_s = 0,5w_i$) сетки при $v_n \sim 1$ и $w_n = w_{np}$, будет равна $w_d = 2w_s + w_i = 2w_i$. Если $v_n > 1$, то $w_d = w_i(1+v_n) = 2w_s(1+v_n)$.

Согласно работе [16], константы скорости химической релаксации напряжений при одновременно протекающих процессах распада узлов и цепей сетки равны

$$k_b^{xp} = 2k_o + k_m \bar{M}_c / m, \quad (5)$$

где k_m — константа скорости распада цепей по мономерным звеньям ($k_m = w_n / [\text{КаH}]$); $[\text{КаH}]$ — концентрация мономерных звеньев; \bar{M}_c — средняя ММ межузловых цепей; m — ММ мономерного звена. Учитывая это и используя уравнение (5), получим $k_b^{xp} = 2k_0 + 2v_n \alpha k_0 [v_*] \bar{M}_c / [\text{КаH}] m$, и поскольку $[\text{КаH}] = \rho_k / m$, где $\rho_k = 0,92 \text{ г/см}^3$ (плотность СКИ), $\alpha \approx 1$ и $[v_*] = \rho_k / 2\bar{M}_c$, то

$$k_b^{xp} = 2k_0 + v_n k_0 = k_0 (2 + v_n) \quad (6)$$

Как видно из табл. 3, значения k_b^{xp} для ненаполненных и наполненных углеродом вулканизатов с $\sim 1,3$ вес.% ДМБ довольно близки (7,26 и $8,53 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) и в ~ 4 раза превышают значения k_0 , полученные графическим решением уравнения (4). Следовательно, v_n для срединных радикалов $\text{Ka}_c\text{O}_2^\cdot$, превращающихся в центры деструкции Ka_cOOH , для обоих типов вулканизатов составляют примерно одинаковую величину ~ 2 . Этот результат подтверждает полученные ранее данные [17] об отсутствии существенного влияния печных типов техуглерода на кинетику окисления вулканизатов СКИ-3. Используя обычное определение $v_n = k_2 [\text{КаH}] / f k_8 [\text{InH}] \approx 2$ и подставляя $[\text{InH}] \approx 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{КаH}] = 13,5$ моль/л (для СКИ) и $f = 1,6$, можно показать, что отношение k_2 / k_8 составляет $\sim 0,01$. Принимая для k_8 значение $10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ [18], получим для k_2 при 403 К величину $10^2 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$. Это в $\sim 2-4$ раза выше, чем k_2 для низкомолекулярных аналогов СКИ (сквалена, дигидромирцена и др. [19]), что обусловлено повышением реакционной способности α -метиленовых Н-атомов, связанных со спивками и с модифицированными немостичной серой фрагментами макромолекул [12, 20].

Чтобы понять, почему значения $v_n = 5-6$ для образцов с АО, измеренные по кинетике окисления (табл. 3), существенно превышают $v_n = 2$, определенные методом химической релаксации напряжений, необходимо учесть, что наряду со срединными радикалами Ka_c , возникающими при инициировании и продолжении цепей, окисляются и «концевые» радикалы Ka_c , образующиеся при распаде гидропероксидов [14]. Как указывалось в работе [9], окисление этих радикалов благодаря образованию циклических структур протекает внутримолекулярно с образованием концевых полипероксидных гирилянд, распад которых не вызывает деструкции активных цепей сетки и релаксации напряжений. Вероятно, увеличение v_n с 2 до 5–6 обусловлено вкладом таких реакций, имеющих существенно большую длину цепи $v' \gg v_n$.

Полученные результаты подтверждают справедливость предложенной кинетической обработки данных по расходу АО в условиях термоокисления серных вулканизатов СКИ в токе воздуха и выдвинутой ранее схемы процесса [12, 13]. Они указывают также на общность механизмов термоокислительной деструкции макромолекул в вулканизатах полиизопрена различной структуры и на малосущественные различия в параметрах этого процесса в ненаполненных и углероднаполненных серных вулканизатах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Токарева М. Ю., Кавун С. М., Лыкин А. С. Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных резин. Сер. Производство шин. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1978. 66 с.
2. Токарева М. Ю., Кавун С. М., Андреев Л. В., Лыкин А. С. Каучук и резина, 1985, № 1, с. 19.
3. Анфимова Э. А., Шуманов Л. А., Лыкин А. С. Каучук и резина, 1979, № 8, с. 15.
4. Токарева М. Ю., Кавун С. М., Андреев Л. В., Лыкин А. С. Каучук и резина, 1984, № 9, с. 4.
5. Анфимова Э. А., Шуманов Л. А., Лыкин А. С. В кн.: Междунар. конф. по каучуку и резине. Киев, 1978.
6. Анфимова Э. А., Лыкин А. С. Каучук и резина, 1984, № 11, с. 39.
7. Снисаренко А. М., Тарасова З. Н. Каучук и резина, 1962, № 2, с. 37.
8. Стыскин Е. Л., Тарафад Е. П., Токарева М. Ю. Каучук и резина, 1978, № 4, с. 49.
9. Пантелеева Н. Л., Ильина Е. А., Кавун С. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1471.
10. Денисова Л. Н., Денисов Е. Т., Мегелица Д. И. Журн. физ. химии, 1970, т. 44, № 7, с. 1670.

11. Гришин Б. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1973. 143 с.
12. Lorenz O. H., Parks C. R. Rubber Chem. and Technol., 1963, v. 36, № 1, p. 201.
13. Кавун С. М. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ АН СССР, 1975, т. 6, с. 149.
14. Кавун С. М., Бучаченко А. Л. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 8, с. 1767.
15. Карпухина Г. В., Майзус З. К., Мескина М. Я. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 2, с. 245.
16. Лыкун А. С. В кн.: Пневматические шины/Под ред. Баденкова П. Ф., Евстратова В. Ф., Захарченко Ц. И. М.: НИИШП, 1969. 392 с.
17. Кавун С. М., Пантелеева Н. Л., Ильина Е. А. В кн.: Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984.
18. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1035.
19. Barnard D., Bateman L., Cunneen J. I., Smith J. F. In: The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances/Ed. by Bateman L. L.- N. Y.: McLaren, 1962, p. 784.
20. Жимски В., Кавун С. М., Тарасова З. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 329.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
5.IV.1985

**DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF THERMOOXIDATION
AND VARIOUS WAYS OF CONSUMPTION OF AMINE ANTIOXIDANTS
DURING AGEING OF SULFUR VULCANIZATES
OF SKI-3 IN AIR FLOW**

Kavun S. M., Tokareva M. Yu., Panteleeva N. L., Matyukhina G. I.

S u m m a r y

The kinetics of consumption of antioxidants – N,N'-*p*-phenylene diamine derivatives having various volatility during ageing of unfilled and carbon-filled SKI-3 rubbers in the air and inert gas flow has been studied. The rates of degradation of rubbers in these conditions have been measured by chemical stress relaxation method. The kinetics of oxygen absorption was studied in volumetric plant. Basing on experimental data the contribution of evaporation and chemical consumption of antioxidants was evaluated and the probability of chain initiation during decay of sulfur crosslinks and the average number of kinetic chains terminated by one antioxidant molecule were calculated.