

УДК 541.64:542.943

© 1991 г. | С. Г. Кирюшин, И. Г. Агатова, Е. В. Сахарова,  
Е. Э. Потапов, В. А. Шершнев

**ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИИЗОПРЕНА  
НА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОДЛОЖКАХ,  
ЛИМИТИРУЕМОЕ ДИФФУЗИЕЙ  
КИСЛОРОДА**

Исследовано окисление пленки ПИ толщиной от 5 до 1000 мкм на подложках из меди, латуни, стали, дюралюминия и кварцевого стекла в интервале температур 80–150°. Начальная скорость окисления ПИ на подложке из меди в 5 раз меньше, чем скорость на подложке из кварцевого стекла при 150°. Энергия активации начальной скорости окисления пленок толщиной 60 мкм на меди и кварцевом стекле составляет соответственно  $13 \pm 4$  и  $70 \pm 9$  кДж/моль. Измерены коэффициенты диффузии ионов меди в ПИ, изменение которых с температурой подчиняется уравнению Аррениуса. Предложено уравнение, описывающее изменение скорости окисления полимера от его толщины и учитывающее диффузию ионов меди из подложки в окисляющийся слой полимера.

Соединения металлов переменной валентности оказывают катализитическое воздействие на процесс окисления каучуков [1–3]. При окислении полимеров в контакте с металлом происходит растворение металла и перенос его в объем ВМС [4–7]. Термоокисление полимеров на металлических сплавах сопровождается переносом отдельных компонентов сплава в объем [7, 8], при этом в случае окисления каучука на латуни в первую очередь растворяется медь [8]. Соединения меди в зависимости от концентрации могут как катализировать, так и ингибиовать окисление [9–11]. Цель данной работы – установление закономерностей окисления пленок ПИ на различных металлических подложках в зависимости от толщины, температуры и продолжительности окисления.

В работе использовали ПИ с  $M=6 \cdot 10^5$ , полученный экстрагированием каучука СКИ-3 (ГОСТ 3803275) ацетоном при 56° в течение 36 ч. Пленки ПИ готовили путем испарения 20%-ного раствора полимера в толуоле при комнатной температуре в течение 20 ч. В качестве подложек использовали сталь (ГОСТ 503-71), дюралюминий (ГОСТ 618-73), латунь (ГОСТ 2208-75), медь (ГОСТ 5638-75) и кварцевое стекло, изготовленные в виде прямоугольных корыт с внутренним размером  $20 \times 6 \times 5$  мм<sup>3</sup>. Пленки окисляли в горизонтальном состоянии на установке для определения периода индукции окисления с поглощением основных летучих продуктов окисления твердой гидроокисью калия [12].

Содержание ионов меди в пленках каучука оценивали методом полярографии я полярографе ОН-12, работающем в трапециoidalном режиме с ртутным капающим катодом, а также методом атомно-абсорбционной спектроскопии на пламенном спектрофотометре «Сатурн-1» с использованием лампы с полым катодом при  $\lambda = 757$  нм. Для определения концентрации меди по методу стандартных растворов окисленные пленки каучука сжигали в муфельной печи на воздухе, после чего готовили рабочие растворы [13, с. 193].

На рис. 1 показаны кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ПИ на подложках из кварцевого стекла, дюралюминия, латуни и меди. Скорость поглощения кислорода  $w$  ПИ практически не изменяется до глубины 10 моль/кг в случае подложки из стекла, тогда как на металлических подложках скорость окисления в начальный момент времени имеет максимальное значение  $w_{\max}$ , уменьшающееся уже при относительно неглубоких степенях окисления, что особенно проявляется при контакте каучука с медью.

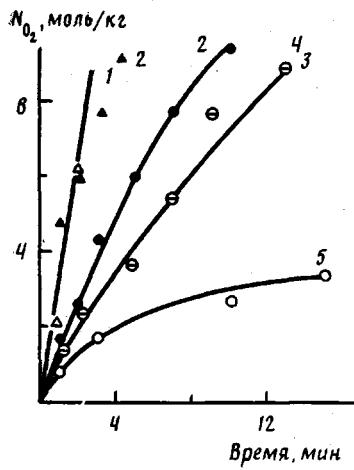


Рис. 1

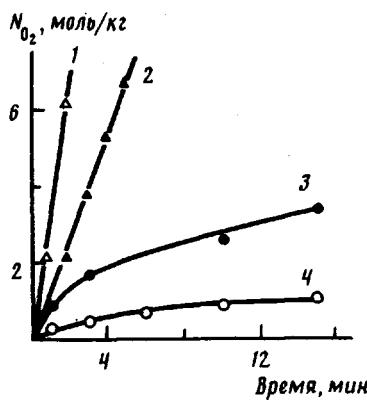


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода пленками ПИ толщиной 5 мкм на различных подложках при 150°. 1 – кварцевое стекло, 2 – сталь (точки) и дюралиюминий (кривая), 3, 4 – латунь; 5 – медь

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода пленками ПИ на подложках из кварцевого стекла (1, 2) и меди (3, 4) толщиной 5 (1, 3), 30 (2) и 20 мкм (4) при 150°

Увеличение толщины пленки ПИ приводит к уменьшению количества поглощенного кислорода, но при этом вид кинетических кривых при толщине слоя 20–30 мкм такой же, как и при 5 мкм (рис. 2). Такие кинетические закономерности наблюдаются при окислении ПИ во всем исследованном интервале толщин пленок. При 80–100° начальная стадия поглощения кислорода ПИ, нанесенным на кварцевое стекло, имеет автоускоренный характер. Максимальная скорость окисления в этом случае достигается при 40 и 150 мин соответственно для 80 и 100°, тогда как  $w_{\max}$  окисления ПИ на металлических подложках наблюдается при 5–10 мин, а автоускоренный характер проявляется слабо.

При увеличении толщины слоя каучука от 5 до 100 мкм скорость поглощения  $O_2$  уменьшается на порядок (рис. 3). Это объясняется тем, что с увеличением толщины образца скорость окисления ПИ начинает лимитироваться скоростью диффузии кислорода внутрь образца [14]. Зависимость скорости окисления ПИ от толщины образца можно получить после решения диффузационного уравнения для стационарного случая окисления полимера [14] при граничных условиях  $x=0$   $[O_2]_0$  и  $x=L$   $d[O_2]/dx=0$

$$D_k = d^2 [O_2] / dx^2 = k [O_2],$$

где  $D_k$  – коэффициент диффузии кислорода,  $k$  – эффективная константа скорости окисления каучука  $w=k [O_2]$ .

Тогда скорость окисления, отнесенная к единице массы, изменяется в зависимости от толщины слоя

$$w = (k D_k)^{0.5} \rho^{-1} L^{-1} [O_2]_0 \{ \exp [2(k/D_k)^{0.5} L] - 1 \} \{ \exp [2(k/D_k)^{0.5} L] + 1 \}^{-1}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность образца,  $[O_2]_0$  – концентрация кислорода в поверхностном слое каучука.

В случаях тонких слоев ПИ ( $L \rightarrow 0$ ) окисление протекает в кинетическом режиме, т. е.  $w$  не зависит от коэффициента диффузии кислорода и толщины образца

$$w_{L \rightarrow 0} = k [O_2]_0 \rho^{-1} \quad (2)$$

Обычно это уравнение справедливо до толщины слоя

$$L_k = 0.5 (D_k/k)^{0.5}, \quad (3)$$

при которой скорость окисления  $w(L_k)$  отличается от поверхностной  $w_{L \rightarrow 0}$  не более чем на 7,6 %.

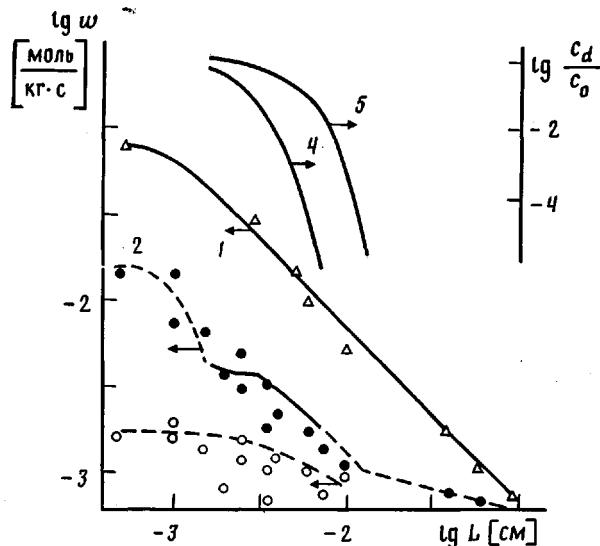


Рис. 3. Изменение логарифма скорости поглощения кислорода пленками ПИ (1–3) на подложке из кварцевого стекла (1) и меди (2, 3) и логарифма расчетного отношения концентрации ионов меди в слое 10 мкм к растворимости ионов меди в ПИ (4, 5) от логарифма толщины слоя ПИ. 1 – расчет по уравнениям (1) и (5) при  $(k/D)^{0.5} = 1175 \text{ см}^{-1}$ ; 2 – расчет по уравнению (14). Продолжительность прогревания: 90 (2, 4) и 450 с (5). Расчет по уравнению (9) при  $D_M = 8.7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{s}$ . Кривая 3 соответствует зависимости изменения скорости поглощения кислорода от толщины образца при времени окисления 600 с

При толщине слоя

$$L_d = 2(D_k/k)^{0.5} \quad (4)$$

уравнение (1) упрощается, и скорость окисления ПИ стремится к нулю обратно пропорционально толщине образца

$$w_{L \rightarrow \infty} = (kD_k)^{0.5} [O_2]_0 p^{-1} L^{-1} \quad (5)$$

Согласно уравнению (5), логарифм скорости окисления линейно зависит от логарифма толщины слоя каучука (рис. 3, прямая 1). При  $L > L_d$  поглощение кислорода окисляющимся каучуком происходит в основном (до 75 %) в относительно тонком слое  $2L_k \approx 10 \text{ мкм}$  (при  $150^\circ$ ), и принято считать, что окисление протекает в диффузионном режиме.

Экспериментальные данные по окислению ПИ на кварцевом стекле хорошо согласуются с кривой, вычисленной из уравнения (1) (рис. 3, кривая 1). Однако изменение скорости окисления каучука на подложке из меди в зависимости от толщины образца (рис. 3) не описывается уравнением (1). Можно предположить, что это связано с диффузией ионов меди в полимер, которые ингибируют окисление. Для количественного описания зависимости скорости окисления полимера на металлических подложках от толщины слоя  $L$  необходимо определить растворимость и коэффициент диффузии соединений меди в каучуке, а также зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации растворенных ионов меди.

Коэффициент диффузии и растворимости ионов меди определяли путем прогревания ПИ в медных корытцах в вакууме. За значение растворимости ионов меди принимали концентрацию ионов меди после 6 и 30 ч выдержки в вакууме соответственно при  $150$  и  $80^\circ$ . Значение коэффициента диффузии ионов меди  $D_m$  находили графически из уравнения (6) построением зависимости концентрации ионов меди от корня квадратного из времени (рис. 4) [15, 16]

$$c = \frac{2c_0}{\pi^{0.5} L} (D_m t)^{0.5}, \quad (6)$$

где  $c$  и  $c_0$  – концентрация ионов в момент времени  $t$  и их растворимость

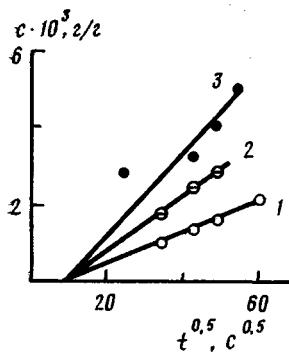


Рис. 4

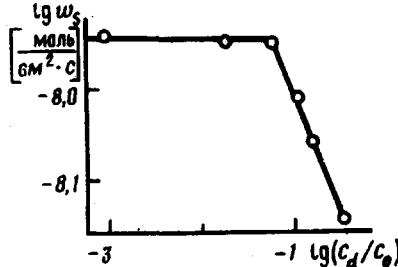


Рис. 6

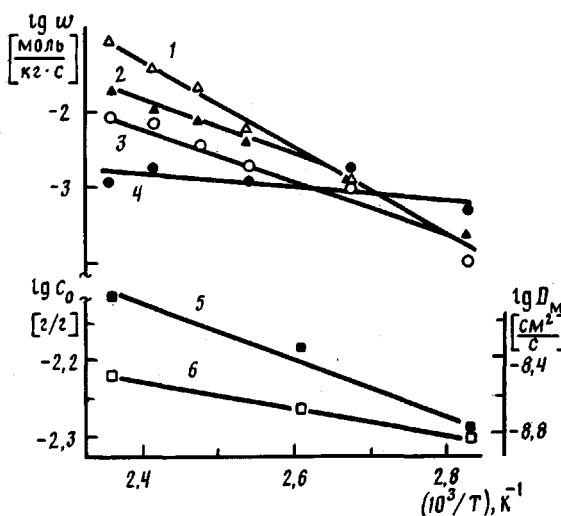


Рис. 5

Рис. 4. Изменение концентрации ионов меди в ПИ от времени прогревания в вакууме при 80 (1), 110 (2) и 150° (3)

Рис. 5. Изменение скорости поглощения кислорода ПИ на подложке из кварцевого стекла (1-3), меди (4), коэффициента диффузии ионов меди (5) и их растворимости (6) в координатах уравнения Аррениуса. Толщина образцов 5 (1), 20 (2) и 60 мкм (3, 4)

Рис. 6. Зависимость скорости поглощения кислорода, отнесенной к единице поверхности, от отношения концентрации ионов меди в поверхностном слое толщиной 10 мкм к растворимости ионов меди в ПИ при 150°

в полимере соответственно. Прямые на рис. 4 отсекают отрезок на оси абсцисс, соответствующий времени нагревания образца.

Растворимость и коэффициент диффузии ионов меди в полимере в интервале 80–150° описывается уравнением Аррениуса (рис. 5)

$$c_0 = 15,6 \cdot 10^{-3} \exp(-3300/8,31 \cdot T) \text{ (кг/кг полимера)} \quad (7)$$

$$D_M = 2,54 \cdot 10^{-5} \exp(-2800/8,31 \cdot T) \text{ (см}^2/\text{с)} \quad (8)$$

Изменение относительной концентрации ионов меди в слое каучука толщиной  $d$ , находящемся на границе поверхности с воздухом, вычисляется из уравнения

$$\frac{c_d}{c_0} = 1 - \frac{8L}{\pi^2 d} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \sin \frac{(2n+1)\pi d}{2L} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} D_M t \right] \quad (9)$$

Как видно на рис. 3, значение  $c_d/c_0$ , вычисленное для  $D_M = 8,7 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с, с увеличением времени прогревания увеличивается, тогда как

скорость окисления уменьшается (рис. 1 и 2). Можно ожидать, что в слое каучука толщиной  $d=10$  мкм будет наблюдаться корреляция между скоростью окисления ПИ и концентрацией ионов меди, в свою очередь изменяющейся в процессе окисления. Действительно, как видно из рис. 6, экспериментальные значения скорости окисления  $w_s$ , отнесенной к единице поверхности образца ПИ, линейно изменяются от концентрации меди согласно уравнению

$$\lg w_s = \lg A - B \lg (c_d/c_0), \quad (10)$$

где  $\lg A = -7,95$  и  $B = 0,01$  при  $\lg (c_d/c_0) \leq -1,2$  и  $\lg A = -8,26$  и  $B = 0,25$  при  $\lg (c_d/c_0) > -1,2$ . Размерность  $A$  моль/см<sup>2</sup>·с.

Таким образом, существует критическая концентрация ионов меди, которая в 16 раз меньше растворимости ионов при 150° и меньше которой влияние на скорость окисления каучука незначительно. При больших концентрациях ионов меди ( $\lg (c_d/c_0) > -1,2$ ) в диффузионном режиме окисления скорость поглощения кислорода описывается уравнением, аналогичным уравнению (5)

$$w_s = w_{L \rightarrow \infty} \rho L = (k_m D_k)^{0,5} [O_2]_0 = (k_m D_k)^{0,5} c^{-0,25} [O_2]_0 = (k_m D_k c^{-0,5})^{0,5} [O_2]_0, \quad (11)$$

где  $k_m = k_m c^{-0,5}$  — эффективная константа скорости окисления ПИ в кинетическом режиме

$$\omega_{L \rightarrow 0} = k_m [O_2]_0 = k_m c^{-0,5} [O_2]_0 \quad (12)$$

Зависимость скорости окисления каучука от концентрации ионов меди (уравнение (11)) может быть объяснена участием ионов в реакции рекомбинации свободных пероксидных радикалов. Скорость поглощения кислорода пленкой ПИ толщиной 5 мкм, окисляемой в кинетическом режиме, связана с различной концентрацией ионов меди уравнением  $w = k_m c^{-0,7 \pm 0,3} [O_2]_0$ , т. е. в пределах ошибки эксперимента данные по зависимости от концентрации ионов меди, полученные из диффузионного окисления ПИ (рис. 6 и уравнение (11)), не противоречат прямому окислению тонких пленок в кинетическом режиме.

В диффузионном режиме окисления кислород поглощается в основном в тонком слое полимера  $d$ , размер которого не зависит от  $L$ , и в случае окисления ПИ при 150° составляет 10 мкм. Скорость окисления каучука в диффузионном режиме, отнесенная к единице массы полимера, описывается уравнением (5) и связана со скоростью, отнесенной к единице поверхности, формулой

$$w_{L \rightarrow \infty} = w_s L^{-1} \rho^{-1} \quad (13)$$

Согласно уравнениям (9), (10) и (13), скорость окисления ПИ в диффузионном режиме на подложке из меди можно представить следующим уравнением:

$$w_{L \rightarrow \infty} = A L^{-1} \rho^{-1} \left\{ 1 - \frac{8L}{\pi^2 d} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \sin \frac{(2n+1)\pi d}{2L} \times \right. \\ \left. \times \exp \left[ - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} D_k t \right] \right\}^{-b}, \quad (14)$$

где  $A = 1,12 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup>·с и  $b = 0,01$  для  $c_d \leq 0,063 \cdot c_0$  и  $A = 5,5 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>·с и  $b = 0,25$  для  $c_d > 0,063 \cdot c_0$ . Величина  $w_{L \rightarrow \infty}$  выражена в моль/г·с,  $\rho$  — в г/см,  $L$  и  $d$  — в см.

Значения скорости окисления каучука на подложке из меди, рассчитанные с использованием уравнения (14), удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными (рис. 3, кривая 2). Для вычисления скорости окисления для толщины образца меньше 15 мкм необходимо учитывать влияние концентрации кислорода на  $w$  в присутствии ионов меди. Как отмечалось выше, с увеличением времени окисления ПИ в медных корытцах уменьшаются скорость поглощения O<sub>2</sub> и эффективная константа скорости окисления, что приводит к увеличению толщины равномерно

окисляемого слоя (кинетическая область), согласно уравнению (3), до 30 мкм (рис. 3, кривая 3).

Скорость поглощения кислорода ПИ в диффузионном режиме на подложке из кварцевого стекла спрямляется в координатах уравнения Аррениуса (рис. 5). Как следует из уравнения (5), эффективная энергия активации  $E_\infty$  скорости, вычисленная по  $w_{L\rightarrow\infty}$ , равна алгебраической сумме энергий активации константы скорости окисления в кинетическом режиме  $E_k$ , энергии активации коэффициента диффузии кислорода  $E_d$  и теплоты растворения кислорода  $\Delta H$

$$E_\infty = 0,5(E_d + E_k) + \Delta H \quad (15)$$

Уравнение (15) получено в предположении, что плотность и толщина каучука не изменяются в изученном интервале температур. Согласно литературным данным [16], для многих полимеров значение  $\Delta H \approx 0$ , поэтому уравнение (15) упрощается

$$E_\infty = 0,5(E_d + E_k) \quad (16)$$

Учитывая, что окисление толстых пленок ПИ (20 и 60 мкм) протекает с  $E_\infty = 70$  кДж/моль, а тонких (5 мкм) — с  $E_k = 110$  кДж/моль (рис. 5), согласно уравнению (16) получаем  $E_d = 2E_\infty - E_k = 30$  кДж/моль. Вычисленное значение энергии активации диффузии кислорода в ПИ близко к значению  $E_d$ , приводимому в литературе [16].

Как следует из уравнений (2)–(5), для далекой экстраполяции на низкие температуры значения скоростей окисления ПИ нельзя использовать данные, полученные для диффузионного режима окисления, так как при снижении температуры значение эффективной константы скорости  $k$  уменьшается, при этом увеличиваются значения  $L_k$  (уравнение (3)) и  $L_d$  (уравнение (4)), а следовательно, при некоторой температуре  $T_k$  этот образец будет окисляться в кинетическом режиме. Значение температуры  $T_k$  для окисления ПИ толщиной 20 и 60 мкм составляет соответственно 100 и 80° (рис. 5). Ниже  $T_k$  энергия активации окисления ПИ возрастает до  $E_k = 110 \pm 10$  кДж/моль, т. е. в полулогарифмических координатах уравнения Аррениуса ( $\lg w - 1/T$ ) при  $T_k^{-1}$  будет наблюдаться перелом.

В случае окисления образцов ПИ толщиной 60 мкм на подложке из меди эффективная энергия активации составляет  $13 \pm 4$  кДж/моль (рис. 5). Низкое значение  $E_\infty$  по сравнению с энергией активации окисления ПИ на подложке из стекла  $E_\infty = 70$  кДж/моль, по-видимому, связано с увеличением влияния ионов меди на скорость инициирования и уменьшением их влияния — на скорость обрыва цепи окисления при понижении температуры. Поэтому скорость окисления в присутствии ионов меди при температуре  $< 100^\circ$  становится больше скорости окисления ПИ на кварцевом стекле.

Таким образом, уравнения (1) и (14) позволяют описать изменение скорости окисления ПИ от толщины образца, времени и температуры окисления, если известна зависимость параметров, входящих в эти уравнения, от температуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиогровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М., 1980. 264 с.
2. Льзов Ю. А., Пиогровский К. Б., Авдеевич Т. А. // Каучук и резина. 1972. № 9. С. 18.
3. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М., 1957. 319 с.
4. Белый В. А., Егоренков Н. И., Лин Д. Г. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 787.
5. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 518.
6. Егоренков Н. И., Кузавков А. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1317.
7. Лин Д. Г., Елисеева И. М., Егоренков Н. И. // Каучук и резина. 1986. № 1. С. 13.

8. Елисеева И. М., Свириденко В. Г., Лин Д. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1551.
9. Пиогровский К. Б., Смирнов В. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 9. С. 664.
10. Кнорре Д. Г., Чучукина Л. Г., Эмануэль Н. М. Окисление углеводородов в жидкой фазе. М., 1959. С. 145.
11. Scott G. Atmospheric Oxidation and Antioxidants. Amsterdam; London; New York, 1965. P. 88.
12. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. 252 с.
13. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., 1959. 772 с.
14. Громов Б. А., Зубов Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 8. С. 580.
15. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 304 с.
16. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 270 с.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
02.03.90

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

**[S. G. Kiryushkin], I. G. Agatova, Ye. V. Sakharova,  
Ye. E. Potapov, V. A. Shershnev**

**OXIDATION OF POLYISOPRENE ON CATALYTICALLY  
ACTIVE CARRIERS LIMITED  
BY THE OXYGEN DIFFUSION**

Summary

Oxidation of the PI film of the 5-1000 mcm thickness on the copper, brass, steel, duraluminium and quartz glass carriers has been studied in the 80-150° temperature range. The initial rate of oxidation of PI on the copper carrier is 5 times lesser than for the quartz glass carrier at 150°. The activation energy of the initial rate of oxidation for these two cases is equal to 13±4 and 70±9 kJ/mol correspondently (the films thickness is equal to 60 mcm). The coefficients of diffusion of copper ions in PI have been measured changed with temperature according the Arrhenius equation. The equation describing the change of the rate of polymer oxidation with the change of its thickness taking into account the copper ions diffusion from the carrier into the oxidized polymer layer is proposed.