

# ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ СЕРНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ ПОЛИИЗОПРЕНА

Н.Л. Пантелеева

*Исследованы процессы деструкции серных вулканизатов полиизопрена. Установлено, что распад серных сшивок под действием гидропероксидов ускоряет деструкцию макромолекул. Предложена зависимость, позволяющая оценить вклад распада сшивок под действием гидропероксидов.*

*Ключевые слова: полиизопрен, серные сшивки, деструкция*

## ВВЕДЕНИЕ

В серных вулканизатах при тепловом старении происходит не только деструкция молекулярных цепей, но и термический распад лабильных полисульфидных связей. Это, по мнению многих исследований, является иницирующей стадией термоокисления [1]. Ранее были получены строгие кинетические доказательства того, что распад поперечных серных сшивок в серных вулканизатах полиизопрена играет иницирующую роль при термоокислении вулканизатов СКИ-3 различной структуры [2]. Независимыми методами химической релаксации напряжений и золь-гель анализа нами было показано, что наиболее вероятный механизм окислительной деструкции молекулярных цепей вулканизатов СКИ-3 связан с распадом гидропероксидов и вторичным сшиванием образующихся макрорадикалов, как в пероксидных, так и серных вулканизатах [3]. Однако, относительно природы центров окислительной деструкции в серных вулканизатах ясности нет. В данных исследованиях сделана попытка описания процессов, протекающих при термоокислении серных вулканизатов, и выяснения роли поперечных серных сшивок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований были выбраны серные вулканизаты на основе каучука СКИ-3, изготовленные в лабораторном смесителе. Смеси содержали: каучук СКИ-3, вулканизирующий агент серу молотую, ускоритель вулканизации сульфенамид Ц, активаторы вулканизации цинковые белила и стеариновую кислоту. Образцы вулканизовали в лабораторном вулканизационном прессе при температуре 416 К. С целью получения вулканизатов, отличающихся содержанием полисульфидных сшивок, использовали смеси с обычной вулканизирующей системой используя соотношение сера/ускоритель равный 2,5. Увеличение концентрации поперечных связей

получали изменяя содержание серы и ускорителя (сульфенамидЦ) при сохранении постоянным соотношением их. Для характеристики исходной структуры вулканизационных сеток изучаемых вулканизатов и оценки изменения ее в процессе термоокислительной деструкции использовали метод золь-гель анализа, основанный на закономерностях статистической теории сеток и теории высокоэластичности. Кинетику поглощения кислорода при 393-403К изучали на волюметрической установке с принудительной циркуляцией газовой среды и поглощением летучих продуктов. Скорость деструкции ( $W_d$ ) при термоокислении определяли методами золь-гель анализа и химической релаксации напряжений. Скорость иницирования окисления определяли по формуле

$W_i = 2\alpha k_0 [v_s]$ , где  $\alpha$  – вероятность зарождения цепей окисления при распаде серных сшивок (оценивалась «ингибиторным» методом),  $k_0 = 0,5 k_{\text{рел}}^{\text{вак}}$  ( $k_{\text{рел}}^{\text{вак}}$  – константа скорости релаксации в вакууме) и  $[v_s]$  – концентрация серных сшивок, равная  $0,5 M_c^{-1}$  (из данных золь-гель анализа. Кинетику распада гидропероксида изопропилбензола (ГП ИПБ) (к гпипб) при 393К в модельных вулканизатах изучали двумя методами: спектрофотометрическим и химическим (иодометрическим титрованием).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Деструкцию серных вулканизатов при термоокислении изучали для вулканизатов со средней плотностью пространственной сетки по накоплению золь-фракции. Значения параметра  $\varepsilon = W_{O_2}/W_d$  изменяются в пределах от 1 до 2, что мало отличается от значений  $\varepsilon$  для пероксидных вулканизатов (1,85), что свидетельствует об общности механизма деструкции молекулярных цепей, связанного с распадом гидропероксидов. Значения  $W_d$ , определяемые двумя методами при средних густотах сетки, отличались мало. Выход золь-

фракции на всех стадиях деструкции был выше ожидаемого. Для объяснения этих данных привлечен механизм деструкции сшивок дополнительно к распаду цепей (Харгрейв, 1960г.)

Для проверки этого предположения изучали влияние добавок модельного ГП ИПБ на

термическую деструкцию вулканизатов в инертной среде.

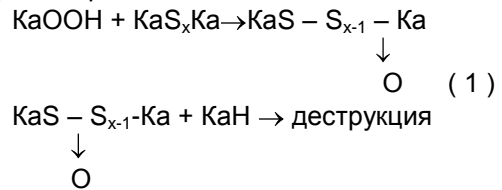


Таблица 1

Влияние концентрации поперечных серных связей на скорость расхода ГП ИПБ и изменение  $k_{\text{рел}}$  при введении ГП ИПБ ( $k'_{\text{рел}}$ ) (393К, аргон)

Концентрация поперечных связей, $[v_s], \times 10^2$ , моль/л	Константа скорости расхода ГП ИПБ, $k_{\text{ГП ИПБ}} \times 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	Константа скорости химической релаксации, $k_{\text{рел}} \times 10^3$ , мин <sup>-1</sup>		$k'_{\text{рел}}/k_{\text{рел}}$
		Без ГП ИПБ	С ГП ИПБ	
7,4	6,9	7,9	22,4	2,8
8,8	10,9	5,0	20,5	4,1
10,4	13,2	4,0	20,1	5,0

Как следует из таблицы 1, константа скорости распада ГП ИПБ при прогреве вулканизатов в аргоне (393К)растет, причем в большей степени, чем выше густота сетки. Можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации серных сшивок растет вклад реакции КаООН с серными сшивками.

Содержание золь-фракции в процессе термоокисления растет, но с увеличением  $[v_s]$  скорость ее накопления уменьшается. Это противоречит предложенной схеме (1) и увеличению скорости окисления с ростом густоты пространственной сетки. В связи с этим можно предположить о возможности недеструктивного распада гидропероксида на иных, нежели сшивки, серосодержащих фрагментах вулканизационных сеток, вклад которого увеличивается с ростом  $[v_s]$ .

Допуская, что  $\phi$  - доля КаООН, распадающихся на серосодержащих

фрагментах и серных сшивках вулканизационных сеток, а  $\psi$  - доля от  $\phi$ КаООН, распадающихся только на серных сшивках, учитывая схему (1) получим следующее выражение для изменения густоты сетки ( $\Delta M \tau^{-1}$ ) и числа сшитых цепей ( $\Delta M \rho \tau^{-1}$ ):

$$\Delta M \tau^{-1} = (1-\phi)g - 2\phi\psi g, \quad (2)$$

где  $g$  – общее число актов распада гидропероксидов ко времени  $\tau$ .

$$\Delta M \rho \tau^{-1} = (1-\phi)g \quad (3)$$

Величина  $g$  может быть определена из кинетики релаксации напряжений:

$$g = \frac{k_{\text{рел}} \times \tau}{M_0 \times [1 + (2\phi - 1)\phi]} \quad (4)$$

Решая совместно систему уравнений (2) –(4) получим для  $\phi$  следующее уравнение:

$$\phi = \frac{k_{\text{рел}} \times \tau (\gamma_\tau - 1) - 1 + \gamma_\tau / \gamma_0}{k_{\text{рел}} \times \tau (\gamma_\tau - 1 - 2\psi) - (1 - 2\psi)(1 - \gamma_\tau / \gamma_0)}, \quad (5)$$

где  $\gamma_0$  и  $\gamma_\tau$  - степень сшивания макромолекул (исходная и к моменту времени  $\tau$ , определяемые по данным об изменении содержания золь-фракции при термоокислении  $\gamma = 1/(S + \sqrt{S})$ ). В таблице2 приведены данные расчетов для одного времени окисления.

Таблица 2

Влияние концентрации серных фрагментов вулканизационной сетки вулканизатов СКИ-3 на параметры  $\phi$  и  $\psi$  распада гидропероксидов КаООН при термоокислении (393 К, 20 мин)

Концентрация поперечных связей, $[v_s], \times 10^2$ , моль/л	Концентрация мест «модификации», $[S_{\text{мод}}] \times 10^2$ , моль/л	$\phi$	$\psi$
7,5	1,39	0,83	0,46
8,8	6,85	0,56	0,60
10,0	11,00	0,48	0,83

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации поперечных связей в серных вулканизатах увеличивается доля гидропероксидов, реагирующих с серными фрагментами, но доля их, реагирующих с серными сшивками, уменьшается, т.е. вклад недеструктивного распада КаООН возрастает с густотой сетки. Несмотря на это, эффективность деструкции высока, что делает задачу дезактивации гидропероксидов, являющихся центрами деструкции в серных резинах очень важной.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что распад серных сшивок под действием гидропероксидов ускоряет деструкцию серных вулканизатов. Предложена зависимость, позволяющая оценить вклад

распада сшивок под действием гидропероксидов Вклад неструктивного распада гидропероксидов возрастает с густотой сетки, что позволяет сделать выбор оптимальной степени вулканизации для повышения стойкости резин.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Львов Ю.А., Сендерская Е.Е., Балашева Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982, Т.24, №12, с.1836-1848.
2. Пантелеева Н.Л., Кавун С.М., Ильина Е.А. // ДАН, 1986. Т.289, №2. - С.415-418.
3. Пантелеева Н.Л., Ильина Е.А., Кавун С.М. // Ползуновский сб. научных работ. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, С. 87-89.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ, ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

А.В. Бондалетова, В.Г. Бондалетов, В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова, Е.И. Ионова

*Рассмотрены возможности применения темных нефтеполимерных смол, полученных из тяжелой смолы пиролиза прямогонного бензина путем окислительной полимеризации (кислород воздуха, соли  $Co^{3+}$ ) в присутствии атактического полипропилена. На примере нефти Дуклинского месторождения показана средняя депрессорная эффективность при концентрации присадки 0,05 % и возможность снижения динамической вязкости до 11 %.*

*Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, окислительная модификация, реология нефти, депрессорные присадки*

#### ВВЕДЕНИЕ

В условиях постоянного наращивания мощностей по производству низших олефинов постоянно существует интерес к более полному использованию нецелевых жидких продуктов пиролиза, в том числе тяжелой пиролизной смолы (ТПС), в качестве сырья для получения практически ценных продуктов.

Большие масштабы производства, а также особенности химической природы ТПС, для которых наряду с малым содержанием серы характерна высокая концентрация полициклических ароматических углеводородов, делают тяжелые фракции жидких продуктов пиролиза основным источником получения ряда ценных продуктов: растворителей, темных нефтеполимерных смол, пластификаторов, технического углерода, сажи, малосернистого кокса, нафталина, тетралина, декалина, полициклических углеводородов и ряда других продуктов.

Особый интерес представляют темные нефтеполимерные смолы (ТНПС), получаемые обычно термической полимеризацией ТПС. Ценность ТНПС обусловлена следующими свойствами: светостойкостью, химической стойкостью, теплостойкостью, водонепроницаемостью, хорошей растворимостью в

органических растворителях, совместимостью с синтетическими плёнкообразователями.

В работах [1-3] были предложены окислительные способы переработки ТПС с целью получения ТНПС, которые нашли применение в различных отраслях промышленности: в производстве мастик, красок, дорожных покрытий, в резино-технической и шинной промышленности.

Исходя из структурно-групповых характеристик ТПС и ТНПС, смолы потенциально обладают рядом ценных свойств, которые предполагают возможность их использования, помимо применения в указанных отраслях промышленности, в качестве присадок, улучшающих условия для транспортировки и хранения нефти и нефтепродуктов. Возможность использования смол объясняется тем, что асфальтено-смолистые вещества, образующиеся в ТНПС при переработке тяжелой пиролизной смолы, изменяют лиофильно-липофильный баланс нефти или нефтепродуктов, обусловленный появлением полярных кислородсодержащих функциональных групп.

В настоящее время многие разведанные месторождения нефти России содержат по-