

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 α – 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 ε 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.

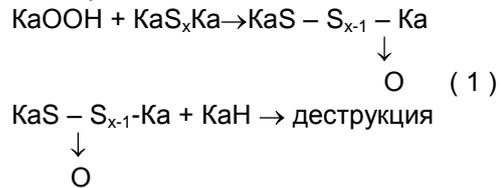


Таблица 1

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 ⁻¹	Константа скорости химической релаксации, $k_{\text{рел}} \times 10^3$, мин ⁻¹		$k'_{\text{рел}}/k_{\text{рел}}$
		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 ϕ - доля КаООН, распадающихся на серосодержащих

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

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

где g – общее число актов распада гидропероксидов ко времени τ .

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

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 ϕ 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 γ_0 и γ_τ - степень сшивания макромолекул (исходная и к моменту времени τ , 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 ϕ и ψ 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	ϕ	ψ
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 недеструктивного 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-