

УДК 541.64+678.02:66.095.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Т. Барсамин, С. А. Казарян

## Структурные превращения в полихлоропрене при нагреве

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Б. Налбандяном 4/VII 1975)

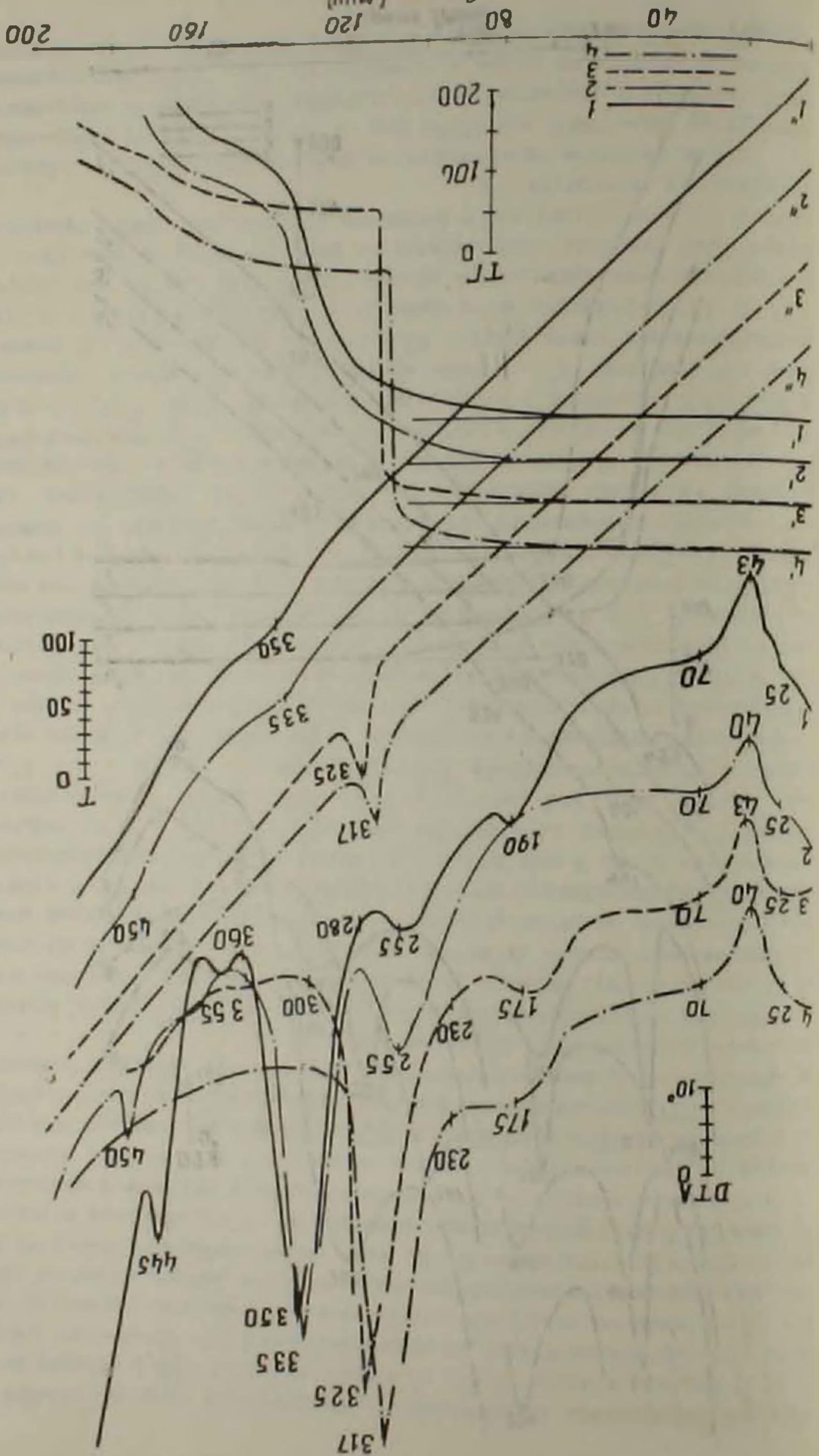
Структурирование каучука происходит в результате многих причин, в том числе за счет раскрытия двойных связей, разрыва боковых привесков и др. В общем, картина термоокислительных и деструкционных процессов, сопровождающих процессы сшивания в каучуках и преобладающих над ними при повышенных температурах, ясна. В этом отношении некоторые особенности сшивания хлоропреновых каучуков обусловлены наличием атомов хлора, различно связанных с основной ненасыщенной карбоцепью<sup>(1,2)</sup>.

В настоящей работе изучаются структурные превращения хлоропренового каучука меркаптанового регулирования (наирит П с средним  $M_n = 250000$ ) в процессе нагрева в среде воздуха. Для выяснения поведения двойных связей и боковых привесков при высокотемпературных структурных превращениях ПХП был исследован также ряд полимеров: полибутадиев (СКБ), натуральный каучук (НК), бутадиенакрилонитрильный сополимер (СКН-40), полидихлорбутадиев (ПДХБ), поливинилхлорид (ПВХ), перхлорвиниловая смола (ПСХ-С) и полистирол (ПС).

Исследования проводились методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) на дериватографе системы Паулик-Эрден при скорости нагрева  $2.5 \text{ град/мин}$  в интервале температур  $20-500^\circ\text{C}$ . Вес образцов составлял  $800 \pm 10 \text{ мг}$  за исключением образца ПСХ-С ( $460 \text{ мг}$ ).

На рис. 1 изображены кривые ДТА, ТГ и Т вальцованного (кривые 1, 1', 1''), термовулканизованного (при  $160^\circ\text{C}$  30 мин, кривые 2, 2', 2''), серусодержащей (5 в. ч.  $\text{ZnO}$ , 4 в. ч.  $\text{MgO}$ , 1 в. ч. дифенилгуанидин, 1 в. ч. сера на 100 в. ч. ПХП, кривые 3, 3', 3'') и безсерной (5 в. ч.  $\text{ZnO}$ , 4 в. ч.  $\text{MgO}$  на 100 в. ч. ПХП, кривые 4, 4', 4'') смесей. На кривых ДТА (кривые 1, 2, 3, 4), кроме низкотемпературного ( $25-70^\circ\text{C}$ ) эндотермического процесса плавления кристаллов ПХП<sup>(3)</sup>, остальные процессы экзотермические, сопровождающиеся изменением веса, что наблюдается на кривых ТГ (кривые 1', 2', 3', 4'). Такие экзотермы свидетельствуют о химической природе происходящих процессов, связанных с структурными превращениями макромолекул. В низкотемпературной области деструкции (начало отклонения кривой ТГ от горизонтальной линии) за

Рис. 1. Кривые ДТА, ТГ и Т вальцованного (1, 1', 1''), термодураканизованного (2, 2', 2''), серуосодеержащей (3, 3', 3'') и бессерной (4, 4', 4'') смесей ПХП



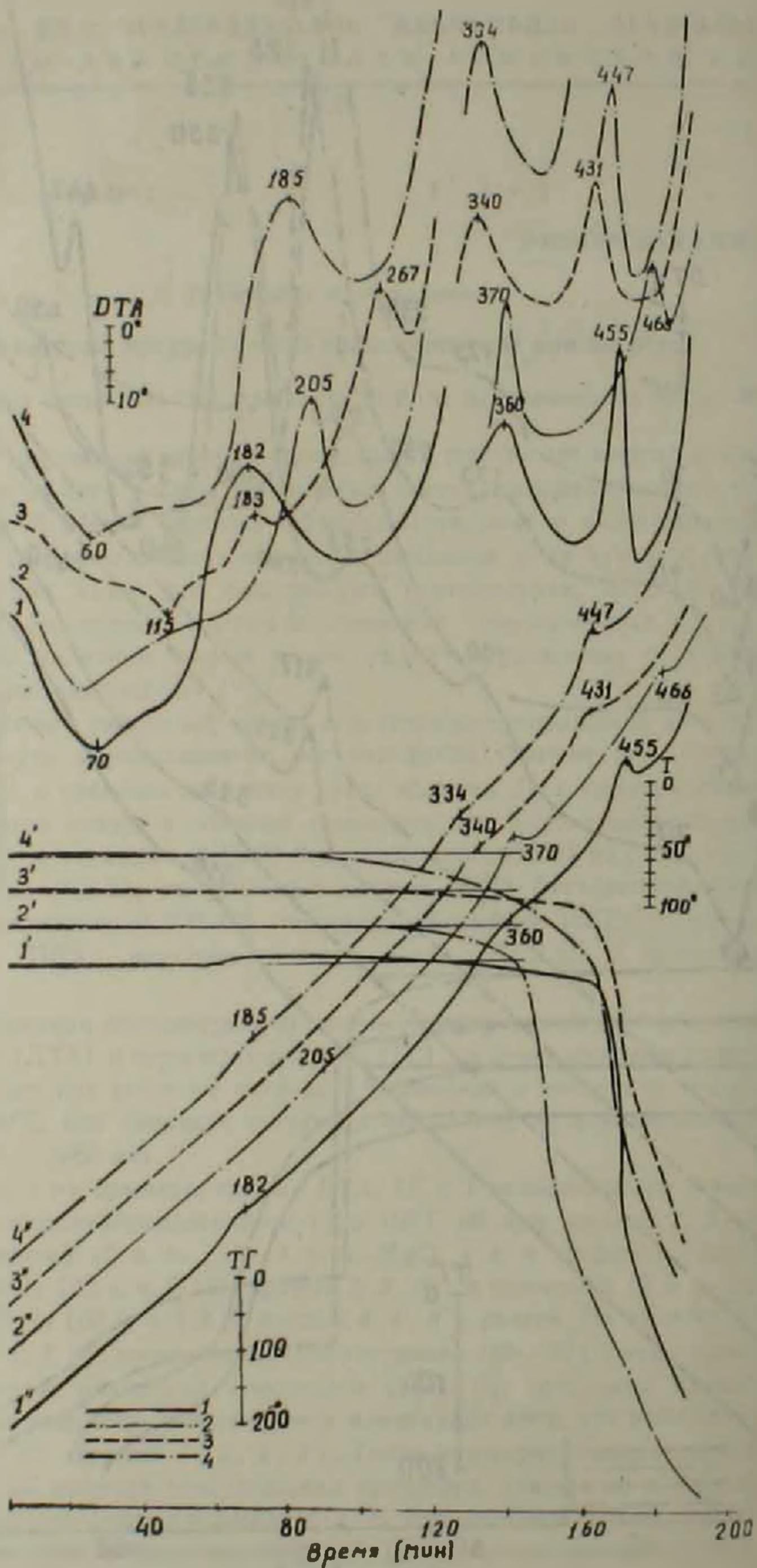


Рис. 2. Кривые ДТА, ТГ и Т СКБ (1, 1', 1''), НК (2, 2', 2''), СКН-40 (3, 3', 3'') и ПДХБ (4, 4', 4'')

дегидрохлорирование ответственен слабо связанный хлор в положении 1, 2. Потери на кривых ТГ (1', 3', 4') составляют 1—1,5% общего веса образцов, что соответствует содержанию в них слабо связанного хлора (4). Этот процесс полностью отсутствует для образца, подвергнутого предварительной термообработке—вулканизации. Экзотермические процессы соответствующие сшивке по месту этого хлора, наблюдаемые на кривых ДТА невулканизированных образцов (1, 3, 4), исчезают в термо-вулканизованном варианте (2) и соответствующей убыли веса не наблюдается (2'). Вулканизирующие агенты инициируют этот процесс и температура пика от 190°С снижается до 175°С. Прямым доказательством специфики ПХП, обусловленной первым актом вулканизации за счет хлора в положении 1,2, является отсутствие аналогичного процесса у других диеновых каучуков (рис. 2, кривые 1, 2, 3, 4).

Второй экзотермический процесс с пиком при 255°С (рис. 1, кривые 1, 2), по-видимому, связан с присоединением кислорода к цепи каучука с образованием второй полярной группы. Известно, что после завершения окисления, наличие двух полярных групп в одном участке цепи (атом С1, кислородная группа) и появление в связи с этим возможности отщепления хлора в положении 1, 4, ускоряет процесс дегидрохлорирования (5). Поэтому процесс окисления сопровождается более медленным спадом веса, чем высокотемпературный процесс дегидрохлорирования в области температур 300°—350°С (рис. 1, кривые 1', 2'). Подтверждением этого процесса окисления являются соответствующие экзотермические пики в изученных нами каучуках. Аналогичный процесс в НК, СКБ, ПДХБ и полибутадиеном участке цепи в СКН-40 происходит соответственно при температурах 205°С, 182°С, 185°С и 183°С (рис. 2, кривые 1, 2, 3, 4). Окисление же акрилонитрильного участка цепи СКН-40 происходит при 267°С, что близко к соответствующей температуре ПХП. Такие температурные сдвиги процессов окисления в указанных каучуках объясняются тем, что в неполярных каучуках акт присоединения кислорода происходит при более низких температурах, чем в полярных (6). Эти экзотермические процессы косвенно характеризуют диффузию кислорода в каучук. Так, константа диффузии кислорода в НК, СКБ, нербунан и неопрен соответственно равна: 1,58; 1,5; 0,43; 0,38;  $\times 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$  (7). С этим соотношением согласуются площади соответственных пиков кривых ДТА (рис. 1, кривая 1, рис. 2, кривые 1, 2, 3). Специфичность этого процесса в ПХП заключается в том, что в изменении веса превалирует дегидрохлорирование, тогда как, например, в СКБ окисление сопровождается даже увеличением веса (рис. 2, кривая 1'), что согласуется с взрывным характером данного процесса, описанного в литературе (5).

Третий, наиболее интенсивный, экзотермический процесс в области температур 280—360°С для ПХП (рис. 1, кривая 1) связан с образованием трехмерной структуры за счет неперекрещенных связей и отщепления основного количества хлора в положении 1, 4. Такое утверждение обосновывается рядом экспериментальных результатов. При помощи

ДТА для неопрена в атмосфере азота и воздуха доказан <sup>(8)</sup> процесс сшивания в результате дегидрохлорирования с пиком при 377°С. Некоторое смещение этого пика в данном эксперименте (350°С) объясняется более медленным нагревом (в 4 раза) образца. Этот процесс, сопровождаемый дегидрохлорированием согласуется с интенсивной убылью веса (рис. 1, кривая 1'), соответствующей количеству гидрохлорида, и составляющей  $38 \pm 2\%$  от общего веса без учета доли хлора в положении 1, 2.

Авторы работы <sup>(2)</sup> обнаружили такой же процесс дегидрохлорирования в наирите П при длительном воздействии температуры 170°С. Количество отщепленного хлора при этом составляет 20%. Отмечается повышающее действие серы и металлоксидных вулканизаторов на скорость и степень дегидрохлорирования, особенно при высокой температуре. В нашем же эксперименте это ускорение приводит к смещению пика и области вулканизации в сторону низких температур соответственно на 25—33° и 55—60° при введении в ПХП серы и металлоксидных вулканизаторов (рис. 1, кривые 4, 3). Наличие этих агентов приводит к более резкому спаду веса образцов (рис. 1, кривые 4', 3'), по сравнению с чистым ПХП.

Относительно участия непереломных связей в процессе вулканизации ПХП доказательством может служить не только классическое представление о раскрытии этих связей в процессе вулканизации диеновых каучуков, но и их дифференциально-термический анализ. В СКБ, НК, СКН-40, ПДХБ в аналогичной ПХП области температур наблюдается большой экзотермический процесс с пиками при температурах соответственно 360, 370, 340, 334°С. (рис. 2, кривые 1, 2, 3, 4). В этих каучуках распада, подобного дегидрохлорированию не наблюдается (рис. 2, кривые 1', 2', 3', 4') <sup>(5,9)</sup>. В пользу участия двойных связей в процессе структурирования свидетельствует отсутствие подобных процессов для предельных полимерных цепей. Это наблюдается на кривых ДТА для ПС, ПСХ-С и ПВХ. Следует отметить, что если ДТА ПС (рис. 3, кривая 1) полностью подтверждает отсутствие процесса структурирования, то в случае ПСХ-С и ПВХ (рис. 3, кривая 2, 3) наблюдается незначительный процесс сшивания с пиком на кривых ДТА при температуре 305°С. За сшивку этих полимеров, при участии кислорода, ответственны двойные связи, образовавшиеся после дегидрохлорирования (рис. 3, кривые 2, 3) <sup>(10)</sup>.

Высокотемпературный экзотермический пик при 445°С на кривой ДТА (рис. 1 кривая 1) свидетельствует о термоокислительной деструкции дегидрохлорированного остатка ПХП. Подтверждением этого является, найденный авторами <sup>(8)</sup>, аналогичный пик при нагреве неопрена в среде воздуха, который исчезает в среде азота. В этом интервале (400°С и выше) наблюдается дополнительная убыль веса, вызванная, по-видимому, распадом углеродных связей и образованием новых летучих продуктов, в основном, окислов углерода <sup>(11)</sup>. Такой термоокислительный распад цепей наблюдается у всех исследованных каучуков

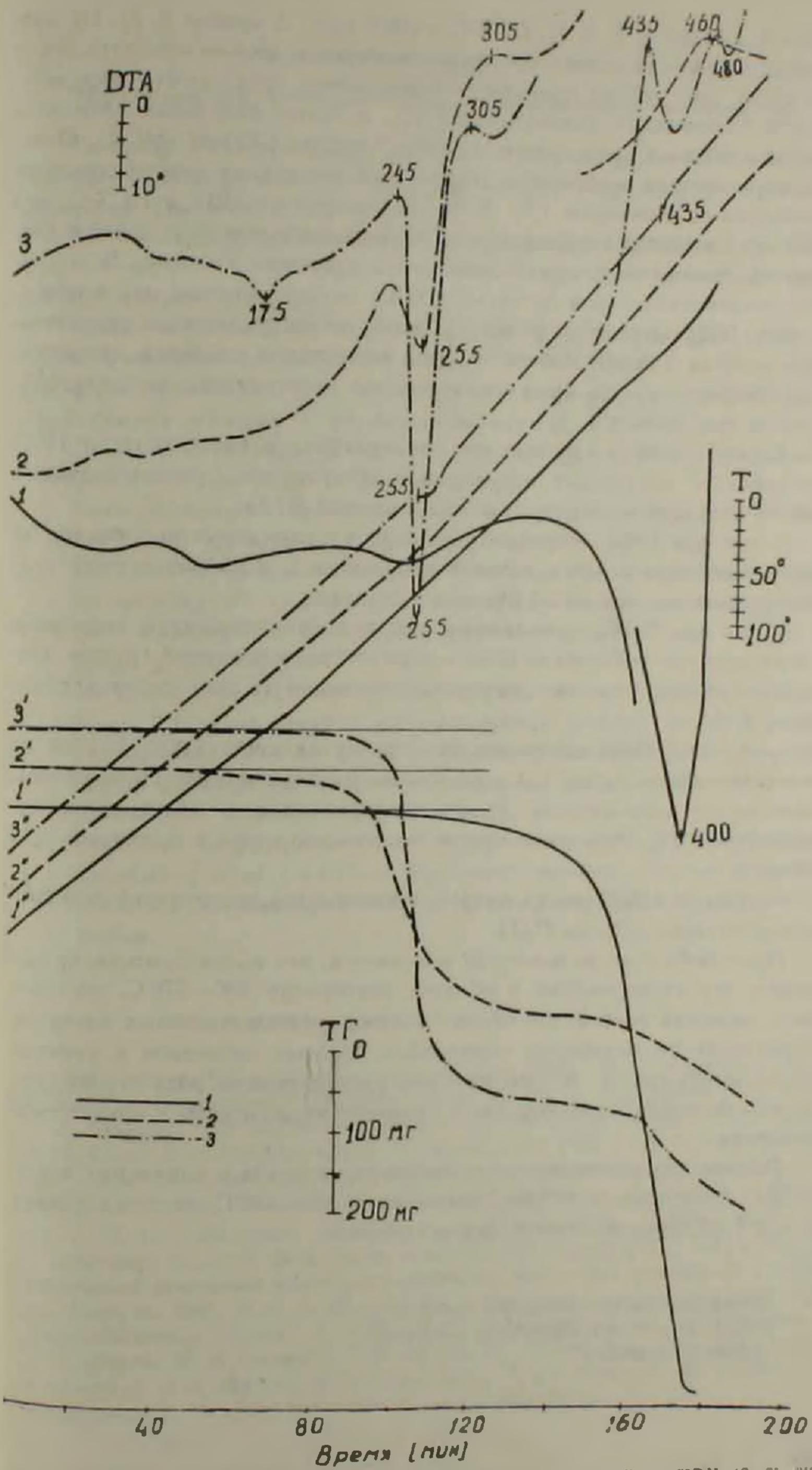


Рис. 3. Кривые ДТА, ТГ и Т ПС (1, 1', 1''), ПСХ-С (2, 2', 2'') и ПВХ (3, 3', 3'')

(рис. 2, кривые 1, 2, 3, 4), ПСХ-С и ПВХ (рис. 3, кривые 2, 3). Не претендуя на полный анализ продуктов деструкции, можно отметить, что в каучуках этот распад приводит к образованию предельных, непредельных и циклических углеводородов (<sup>9</sup>), а также отдельных элементов распада боковых привесков (например, в случае СКН-40—НСН). Отмечается некоторая особенность термической деструкции хлорсодержащих карбоцепных полимеров (<sup>12</sup>). В них, в частности в ПВХ и ПСХ-С, при 450 С наблюдается карбонизация с образованием осколков цепей с диеновыми, тройными и кумулированными двойными связями. В случае же термоокислительной деструкции ПВХ экзотермический пик в области 400—500 С отнесен к окислительному процессу дегидрохлорированного остатка (<sup>13</sup>). Отличным от этих механизмов является деполимеризация полистирола, выраженная только эндотермическим процессом с пиком при 400 С (<sup>9</sup>).

Таким образом при высоких температурах в среде воздуха ПХП претерпевает следующие структурные превращения, характеризуемые пиками экзотермических процессов на кривых ДТА:

— пик при 190 С соответствует первому акту структурирования за счет отщепления слабого хлора в положении 1, 2. Образованный гидрохлорид составляет 1,0—1,5% от общего веса;

— пик при 255 С, по-видимому, связан с присоединением кислорода к цепи каучука—окисление цепи с образованием полярной группы. Последняя ускоряет процесс дегидрохлорирования за счет хлора в положении 1, 4.

— пик при 350 С соответствует второму акту структурирования за счет хлора в положении 1, 4 и раскрытия двойных связей. Процесс сопровождается интенсивным дегидрохлорированием и убыль веса составляет  $38 \pm 2\%$ . Это соответствует содержанию хлора в положении 1, 4 в цепи.

— пик при 445 С связан с термоокислительной деструкцией дегидрохлорированного остатка ПХП.

При обобщении результатов выясняется, что высокотемпературный процесс структурирования в области температур 330—370 С, по-видимому, является общим для чистых углеводородных диеновых каучуков и протекает по механизму отщепления боковых привесков и расхода непредельных связей. В этом процессе регулиющую роль играют как природа боковых привесков, так и вулканизирующие агенты и присутствие кислорода.

Общим для углеводородных диеновых каучуков и винильных насыщенных полимеров в области температур 400—470 С является распад их цепей по термоокислительным механизмам.

Всесоюзный научно-исследовательский и  
проектный институт полимерных продуктов  
(ВНИИПОЛИМЕР)

Պոլիէթիլենայրենի կառուցվածքային վերափոխումները տախագումից

կաուչուկի կառուցվածքային վերափոխումները տեղի են ունենում տարրեր սպատճառներով, այդ թվում կրկնակի կապերի բացումով, կողային ուղիկայների կտրումով և այլն:

Այս տեսակետից քլորոպրենային կաուչուկի որոշ յուրահատկությունները պայմանավորված են շահագեցված ածխածնի շղթայի նկատմամբ բլորի ատոմի տարրերը դիրքերից:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրվում է քլորոպրենային կաուչուկի (մերկապտանային կարգավորիչով-նաիրիտ Պ 154-250000) կառուցվածքային վերափոխումներն օդի միջավայրում տաքացնելուց, դիֆերենցիալ-թերմոմետրիկ անալիզի և թերմոգրավիմետրիայի մեթոդներով:

Հետազոտությունները ցույց տվեցին որ քլորոպրենին ենթարկվում է հետևյալ կառուցվածքային վերափոխումների՝

- կառուցվածքային վերափոխումների առաջին փուլը տեղի է ունենում 190 C-ում, 1,2 դիրքում թույլ կապված բլորի հաշվին:
- 255 C-ում տեղի է ունենում թթվածնի միացումը շղթային, դա կաուչուկի օքսիդացումն է, բևեռային խմբավորումների դոյացումով: Հերչինս արագացնում է դեհիդրոքլորացման պրոցեսը, այս անգամ 1,4 դիրքի բլորի հաշվին:
- 340 C-ում տեղի է ունենում կառուցվածքային վերափոխման երկրորդ փուլը 1,4 դիրքի բլորի և շղթայի կրկնակի կապերի բացման հաշվին: Այս պրոցեսը 330—370 C-ում ընդհանուր է համարյա բոլոր շահագեցված մարտր դիենային կաուչուկների համար, որը ցույց է տրված ներկա աշխատանքում փորձերի արդյունքներով:
- 445 C-ում պոլիքլորոպրենի մոլեկուլի մնացորդի շերտաօքսիդացման պատճառով տեղի է ունենում վերջնական տրոհում: Այս պրոցեսը 400—470 C-ում նույնպես ընդհանուր է վինիլային շահագեցված կաուչուկների համար:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ե Ն Ի Թ Յ ՈՒ Ն

<sup>1</sup> В. Гофман, Вулканизация и вулканизующие агенты, пер. с немецкого под ред. И. Я. Поддубного, «Химия», Л., 1968. <sup>2</sup> Н. А. Жоакер, Н. Д. Зухаров, С. В. Орехов, Р. Р. Романовы, Г. В. Кострякина, ВМС, т. (А) XVI, с. 821 (1974). <sup>3</sup> Н. М. Кочурин, Ю. А. Ропян, П. А. Безирганян, ВМС, т. (А) IX, с. 545 (1967). <sup>4</sup> Г. А. Блюх, Органические ускорители вулканизации каучуков, «Химия», Л., 1972. <sup>5</sup> А. С. Кузьминский, Н. Н. Скне ускорители вулканизации каучуков, «Химия», Л., 1972. <sup>6</sup> С. А. Рейтлин-Лехнев, Ю. С. Зубев, Окисление каучуков и резины, Госхимиздат, 1957. <sup>7</sup> C. A. Reitzinger, *J. Polym. Sci.*, 5, 3,307 (1950). <sup>8</sup> R. F. Schwenker, Jr., L. R. Beck, *Textile Research J.*, 624 August, 1960. <sup>9</sup> С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, пер. с англ. под ред. С. Р. Рафикова, «Мир», М., 1967. <sup>10</sup> К. С. Миккер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», М., 1972. <sup>11</sup> Д. А. Вяхирева, Л. Е. Решетникова, Л. И. Слюсарева, Н. В. Станкова, Т. Н. Шувалова, «Пластмассы», №9, 1974. <sup>12</sup> В. И. Кисачочкин, А. А. Берлин, Э. С. Смуткина, К. Г. Аева, Р. М. Аева, Г. Б. Финкельштейн, Известия АН СССР, сер. хим. №6, (1965).