

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ-
АКТИВИРОВАННОГО РАСПАДА ОКИСЛЕННЫХ СТРУКТУР
В ПОЛИБУТАДИЕНАХ**

*Соколовский А. А., Ухова Е. М., Бандурина В. А.,
Кузьминский А. С.*

Общепринятым является положение, что химическая релаксация напряжения статически деформированных резин определяется распадом слабых связей [1, 2]. Экспериментально найдено, что величина деформации растяжения (до 250%) или сжатия (до 20–50%) не влияет на скорость относительной релаксации напряжения в резинах [2–6]. Только при деформации растяжения 400–700% (при предразрывных деформациях) был обнаружен более сильный спад напряжения, так как, по мнению авторов работы [3], при этом помимо окислительной деструкции идет и механическое разрушение сравнительно прочных связей. Таким образом, в приведенных экспериментах явления активации релаксационных процессов статической деформацией, далекой от разрывной, не было обнаружено. Этим данным противоречат результаты нашей работы [7], в которой была выявлена связь между напряжением и степенью окисления в статически деформированных уплотнителях. Поэтому вопрос о влиянии статических деформаций на релаксационные и окислительные процессы в резинах нельзя считать полностью решенным.

Для исследования механохимических процессов в эластомерах при растяжении сконструирована масс-спектрометрическая установка (рис. 1). В качестве объектов исследования взяты каучуки СКД и СКМС-10, наполненные 20 вес. ч. сажи Аэросил-300, термовулканизованные в прессе при 200–220° в течение 80–100 мин. Термовулканизаты имели прочность 35–40 кГ/см², удлинение при разрыве >500%, концентрацию поперечных связей $N_c = (2-2,5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Исследование подвергали исходные и окисленные в свободном состоянии при 90° в течение 3 суток образцы термовулканизатов.

Образцы в недеформированном состоянии помещали в установку, в которой создавали динамический вакуум 10^{-8} тор . При этом производили нагревание образца до 90° и выдержку при этой температуре до постоянного фона масс-спектра (не более 2 час.). Затем образец подвергали ступенчатому растяжению и через каждые

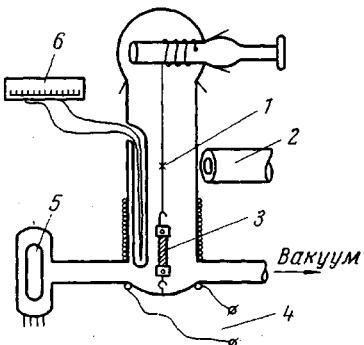


Рис. 1. Схема установки масс-спектрометрического анализа летучих продуктов механохимических процессов в каучуках:

1 — реакционный сосуд; 2 — катетометр со шкалой для замера деформаций; 3 — образец каучука (длина 10–20 мм, толщина 0,1–0,3 мм); 4 — нагреватель; 5 — датчик РМО-4С масс-спектрометра ИПДО-1; 6 — термопара и потенциометр для контроля температуры

10% деформации записывали масс-спектр выделяющихся продуктов в диапазоне $m/e=18-200$. Время растяжения образца на каждые 10% порядка 10 сек.; время записи масс-спектра 2 мин.

Предварительно для всех образцов производили оценку степени их окисления методом масс-спектрометрического термического анализа газовыделения [7]. Результаты анализа указывают на присутствие некоторого количества окисленных структур в исходных термовулканизатах и на значительное увеличение их концентрации после старения — в одинаковой степени для обоих каучуков.

Общее явление, наблюдаемое при деформации образцов термовулканизатов, заключается в интенсивном выделении кислородсодержащих про-

дуктов со значениями $m/e=18(\text{H}_2\text{O})$, $28(\text{CO})$, $29(\text{HCO})$, $31(\text{H}_3\text{CO})$, $40(\text{C}_2\text{O})$, $42(\text{H}_2\text{C}_2\text{O})$, $44(\text{CO}_2)$ при дискретных степенях деформации ε . Интенсивность выделения продуктов распада сетки термовулканизатов ($m/e=54-100$) при этом не изменяется.

При растяжении исходного образца СКД в диапазоне 0–220% наблюдаются слабые изменения в масс-спектре, что указывает на отсутствие существенных механохимических процессов, приводящих к выделению летучих продуктов (рис. 2, а). Растяжение окисленного образца приводит к повышению интенсивности выделения C_2O и CO_2 при $\varepsilon=30\%$ и H_3CO и CO_2 при $\varepsilon=60-70$, 140 и 200–220% (рис. 2, б).

При деформации исходного образца СКМС-10 наблюдается интенсификация выделения H_2O , CO , H_3CO , CO_2 при растяжении на 140% и H_2O , CO , HCO , H_3CO , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$ и CO_2 при растяжении на 200–220% (рис. 2, в). Из окисленного образца выделяются H_2O , CO , H_3CO , CO_2 при $\varepsilon=80\%$, H_3CO и CO_2 при $\varepsilon=110\%$ и все кислородсодержащие продукты при $\varepsilon=160\%$ (рис. 2, г).

Из приведенных результатов следует, что термораспад окисленных структур в резинах механически активируется статическими деформациями.

Следует отметить, что каждый «выброс» кислородсодержащих продуктов характеризуется индивидуальным соотношением масс. Этот факт свидетельствует о том, что при различных степенях деформации механически активированному разрушению подвергаются кислородсодержащие группы различной структуры с различными энергиями распада. Пороговый характер этих явлений объясним при условии относительно равномерного рас-

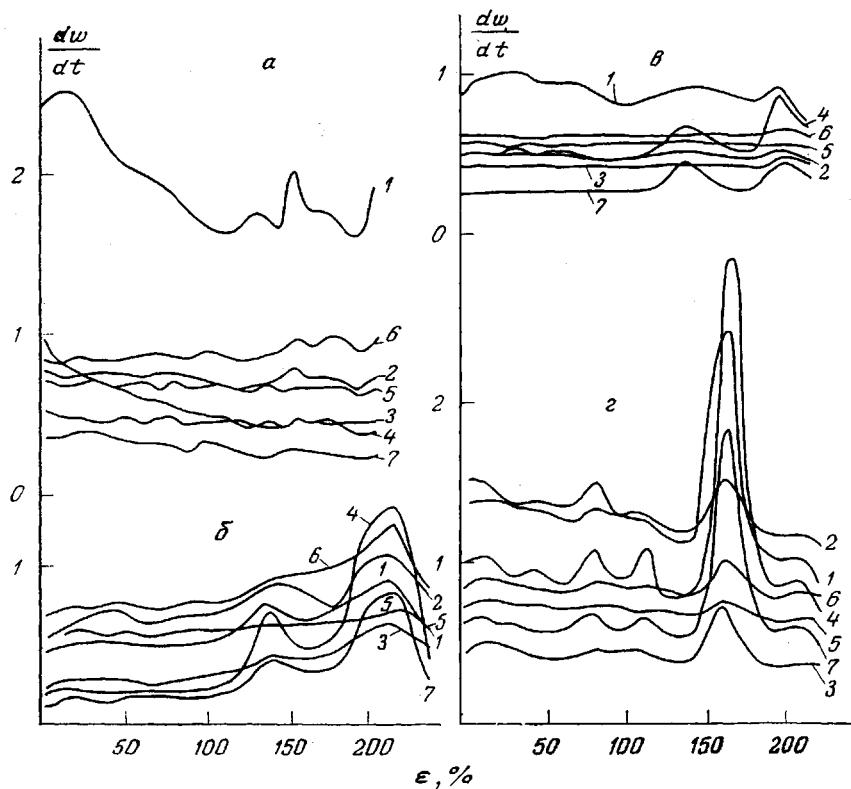


Рис. 2. Деформационные зависимости выделения кислородсодержащих продуктов для СКД исходного (α) и окисленного при 90° , 3 суток (β) и СКМС-10 исходного (γ) и окисленного при 90° , 3 суток (δ): 1 – H_2O , 2 – CO , 3 – HCO , 4 – H_3CO , 5 – C_2O , 6 – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$, 7 – CO_2

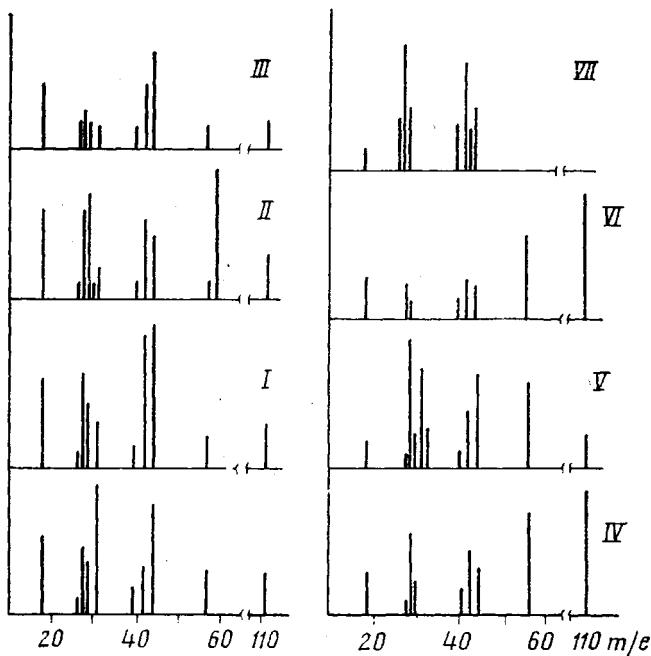
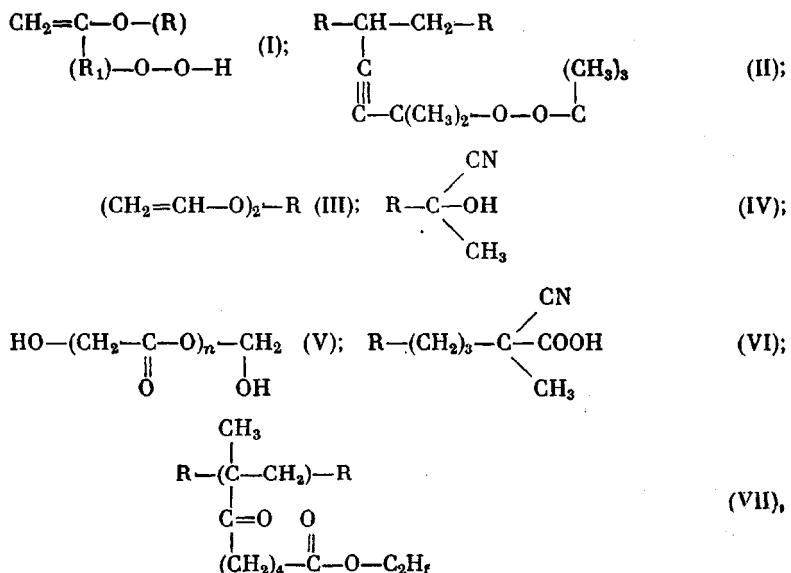


Рис. 3. Масс-спектры термораспада полимеров I–VII с известными кислородсодержащими группами при 140 (I, II), 150 (III), 320 (IV, V); 250–300 (VI) и 300–350° (VII); 8 – СКМС-10 окисленный, ε=160%

пределения напряжений в структуре вулканизатов в широком диапазоне деформаций.

Для выяснения вопроса о структуре окисленных групп, разрушающихся при деформации вулканизатов полибутадиенов, проведено качественное сравнение масс-спектров продуктов механохимических процессов с масс-спектрами термораспада полимеров бутадиена, изопрена и других полимеров с введенными в них известными кислородсодержащими группами (полимеры I–VII)



где R – полибутадиен (ПБ) (полимеры I, II, IV, VI, VII) и 20% ПБ+80% полизопрена (III); R_i – изопропилбензол.

В результате сравнительного анализа масс-спектров полимеров I – VII с масс-спектром окисленного термовулканизата СКМС-10 при $\varepsilon=160\%$ (рис. 3) находим, что наиболее вероятными структурами, разрушающими-ся при деформации, являются –COOH (гидроперекисная), –COOC (перекисная) и –COS— (простая эфирная).

Необходимо отметить также тот факт, что при близких степенях окисления термовулканизатов СКД и СКМС-10 их кривые масс-спектрометрического анализа газовыделения при деформации различны по характеру и интенсивностям выделяющихся кислородсодержащих продуктов. Эти различия обусловлены, вероятно, различиями в направлении окислительных процессов.

Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
2. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, «Химия», 1966.
3. A. Tobolsky, Y. Prettyman, Y. Dillon, J. Appl. Phys., 15, 380, 1944.
4. K. Hiltner, W. Scheele, Kautschuk und Gummi, 9, 82, 1956; 11, 210, 1958.
5. G. Beatty, A. Yuve, Indian Rubber World, 121, 537, 1950.
6. А. С. Кузьминский, Л. И. Любчанская, Каучук и резина, 1958, № 6, 3.
7. А. А. Соколовский, Е. М. Ухова, В. А. Бандурина, Н. И. Киршенштейн, Каучук и резина, 1976, № 6, 36.

УДК 541(64+127)

О КИНЕТИКЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б.

В твердом ПП эффективная константа скорости гибели перекисных радикалов k_6 , как это следует из опытов по ее непосредственному измерению методом ЭПР, растет с уменьшением концентрации гидроперекиси ПП (ROOH) наиболее сильно при малых [ROOH] [1]. В области концентраций ROOH < $4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг полученная зависимость удовлетворительно описывается выражением $k_6 = a/(b+c[ROOH])$ (a, b, c – постоянные). Этот результат можно объяснить, если предположить, что перемещение свободной валентности, приводящее к встрече и гибели перекисных радикалов (подробнее см. [1]), происходит при участии низкомолекулярных радикалов \dot{r} . В этом случае реакция $ROOH + \dot{r} \rightarrow R^{\bullet}O_2 + rH$, вклад которой тем больше, чем выше [ROOH], должна замедлять перемещение свободной валентности, приводя к замене подвижных радикалов \dot{r} макрорадикалами. Следствием этого является уменьшение k_6 с ростом [ROOH]. Вопросу о том, каким образом эта зависимость проявляется в процессе окисления твердого ПП, посвящена настоящая работа.